JAHRGANG VII
1929

NEUE FOLGE
BAND I

LIEFERUNG 3
pag. 301—448

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER (Leipzig), F. EMICH (Graz), H. EPPINGER (Freiburg i. Br.),
F. FEIGL (Wien), F. PREGL (Graz), R. STREBINGER (Wien), R. WASICKY (Wien)

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden (Halle), H. V. Arny (New York), Y. Asahina (Tokyo), H. K. Barrenscheen (Wien), G. Barger (Edinburgh), A. Benedetti-Pichler (New York), R. Berg (Königsberg), G. Bertrand (Paris), W. Biltz (Hannover), J. C. Bock (Milwaukee), E. M. Chamot (Ithaca), O. Dafert (Wien), G. Denigès (Bordeaux), J. Dubský (Brünn), R. Eder (Zürich), S. Edlbacher (Heidelberg), R. Ehrenberg (Göttingen), G. Embden (Frankfurt a. M.), H. v. Euler (Stockholm), B. Flaschenträger (Leipzig), E. Freund (Wien), A. Friedrich (Wien), O. Fürth (Wien), W. Geilmann (Hannover), W. C. de Graaf (Utrecht), H. Gravestein (Delft), H. G. Greenish (London), R. Grengg (Wien), F. L. Hahn (Frankfurt a. M.), F. Haurowitz (Prag), L. van Itallie (Leiden), S. Kakiuchi (Tokyo), J. Kendall (New York), J. Kisser (Wien), G. Klein (Wien), H. Kleinmann (Berlin), P. D. C. Kley (Delft), F. Knoop (Tübingen), L. Kofler (Innsbruck), J. M. Kolthoff (Minneapolis), H. Lieb (Graz), G. Lunde (Stavanger), K. L. Maljaroff (Moskau), A. Martini (Rosario), A. Mayrhofer (Wien), L. B. Mendel (New Haven), A. Miolati (Padova), H. Molisch (Wien), L. Moser (Wien), J. M. Nelson (New York), W. Nonnenbruch (Prag), F. Paneth (Königsberg), J. K. Parnas (Lemberg), V. Patzelt (Wien), W. Pauli (Wien), E. Philippi (Innsbruck), L. Pincussen (Berlin), D. Prianisnikow (Moskau), H. Přibram (Prag), K. Rast (Leverkusen), P. Rona (Berlin), L. Rosenthaler (Bern), O. Ruff (Breslau), N. Schoorl (Utrecht), C. Schwarz (Wien), Y. Shibata (Tokyo), H. Siedentopf (Jena), E. v. Skramlik (Jena), D. D. Van Slyke (New York), A. Soltys (Graz), K. Spiro (Basel), E. Starkenstein (Prag), J. Stoklasa (Prag), J. Tillmans (Frankfurt a. M.), A. Tschermak-Seysenegg (Prag), A. Tschirch (Bern), A. Viehoever (Philadelphia), C. Weygand (Leipzig), H. Winterstein (Breslau), O. Wintersteiner (New York), F. Zaribnicky (Wien), R. Zeynek (Prag).

Inhalt:

	pag.
Originalabhandlungen:	
F. Pavelka: Zwei Tüpfelreaktionen auf Blei	301
G. Kögel: Ueber die neuesten Verbesserungen des Lumineszenzmikroskopes	305
R. Miethammer: Ueber die Bedeutung und Verwendbarkeit mikrochemischer Reaktionen für Permeabilitätsstudien an Pflanzen	314
D. Krüger und E. Tschirch: Der mikrochemische Nachweis der Essigsäure	318
P. Haas und F. Rappaport: Die Verwendung von Cerdioxyd als Kontaktsubstanz in der Mikroelementaranalyse	327
W. P. Malitzky und W. A. Tubakajew: Ueber den mikrochemischen Nachweis von Natrium mittels Zinkuranylazetat	334
Sammelreferat: Das Jod. Von G. Lunde	337
Referate	367
Bücherschau	396
Kongreßbericht	397

Mit 9 Abbildungen im Text.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & Co.
WIEN UND LEIPZIG.

SARTORIUS-WERKE

AKTIENGESELLSCHAFT

Göttingen, Provinz Hannover

Deutschland

Gegr. 1870

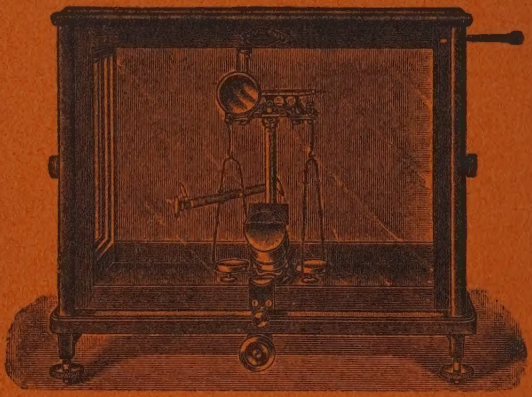
Telephon: 2129

Telegr.-Adr.: Sartoriuswerke

Fabrikation

der seit fast 60 Jahren wohlbekannten

Sartorius-Analysen-Waagen



Spezial-Modelle:

Mikrochemische Analysenwaage

für Untersuchungen nach Prof. Fritz Pregl u. Dr. V. Dubsky mit Balken-Glasschutz und Beleuchtungseinrichtung

Analysenwaagen mit Dämpfung

Katalog „Präcis 51" kostenfrei

Generalvertreter Dr. Albert Veit,

Wien, VIII. Löwenburggasse 2 / Telephon A-25-101

Verschiedenes.

Druckfehlerberichtigung „Mikrochemie", Band VII.

Infolge eines bedauerlichen Versehens beim Umbrechen der Korrekturbögen ist auf Seite 29 dieses Jahrganges der Name F. Emich an unrichtiger Stelle stehengeblieben; er gehört selbstverständlich unter die Fußnote 21.

Seite 14, Zeile 1 u. ff., lies: Zeit erscheinenden Arbeiten von J. H. de Boer[6] sowie von F. Pavelka[7] einen neuen und originellen Weg, der darin besteht, daß Fluroide, die in saurer Lösung beständige, lösliche, rotviolette Verbindung von Zirkon mit Alizarin zerlegen, unter Bildung der farblosen, komplexen Zirkonfluorwasserstoffsäure $H_2[ZrF_6]$ und von freiem Alizarin, das in saurer usw.

Seite 110, Zeile 5 von oben, lies: „anorganischer" statt „organischer".

Seite 115, Zeile 5 von unten, lies: „anorganischen" statt „organischen".

Presse-Notizen.

Die 12. Ausstellung für chemische Industrien, New York (Twelfth Exposition of Chemical Industries) findet vom 8. bis 11. Mai 1929 in dem dortigen Grand Central Palace statt. Die Ausstellung wird internationalen Charakter haben und sich auf das Gebiet chemischer Rohmaterialien, chemischer Maschinen und Apparate sowie chemischer Produkte erstrecken. Auf die Ausstellung deutscher Erzeugnisse wird, wie uns mitgeteilt wurde, besonderer Wert gelegt. In der Zeitschrift „Die chemische Fabrik" erschien kürzlich (5/1929, S. 58) ein ausführlicher Artikel über diese Ausstellung. Auskünfte erteilt die Achema-Geschäftsstelle der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., Seelze bei Hannover, die mit der Organisation der New Yorker Ausstellung freundschaftliche Beziehungen unterhält.

Die ACHEMA VI, Ausstellung für chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main 1930. Wie uns aus zuverlässigster Quelle mitgeteilt wird, haben die seit langem zwischen der Dechema, Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V. und dem Magistrat der Stadt Frankfurt wegen Abhaltung der großen internationalen ACHEMA VI, Ausstellung für chemisches Apparatewesen, gepflogenen Verhandlungen zu einem befriedigenden Ergebnis geführt. Die ACHEMA VI, eine Jubiläums-ACHEMA (die erste fand 1920 in Hannover statt), wird gleichzeitig, wie bisher, mit der Hauptversammlung des Vereines Deutscher Chemiker, die 1930 vom 10. bis 15. Juni in Frankfurt am Main tagen wird, abgehalten werden. Für die Unterbringung der ACHEMA VI sind die großen Ausstellungshallen auf dem Messegelände vorgesehen. Bei der rühmlichst bekannten Tradition dieser auf der Welt einzigartig dastehenden Fachausstellung und der Anziehungskraft Frankfurts ist nicht daran zu zweifeln, daß die ACHEMA VI in Frankfurt am Main, dem größten Zentrum der chemischen Industrie der Welt, ihre Vorgängerin um ein bedeutendes übertreffen wird. Die ACHEMA VI bietet der deutschen chemischen Maschinen- und Apparateindustrie eine glänzende Gelegenheit, ihre seit der letzten großen ACHEMA V in Essen errungenen Fortschritte den zahlreichen Interessenten des In- und Auslandes vorzuführen, wodurch den genannten Industrien neue Absatzmöglichkeiten erschlossen, der chemischen Industrie neue technische und wirtschaftliche Entwicklungsmöglichkeiten gegeben werden. Die ständige Geschäftsstelle der Dechema in Seelze bei Hannover gibt Interessenten über die ACHEMA VI betreffende Fragen Aufschluß.

Mikroskope für Mikrochemie

vom einfachsten Arbeitsinstrument
bis zum vollkommensten Polarisations-Mikroskop
in höchster Vollendung

☆

Verlangen Sie unverbindlich
Druckschriften 242 und 202

R. Winkel, G. m. b. H., Göttingen 23

Die bisher erschienenen Jahrgänge I—VI (1923—1928) der Zeitschrift „Mikrochemie" liegen vollständig vor (teilweise im Neudruck) und können zum Preise von je Rm. 21.— bezogen werden. Ausnahmsweise werden auch Einzelhefte abgegeben. Preise auf Anfrage.

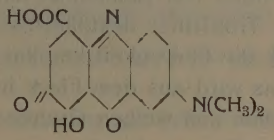
Originalabhandlungen.

Zwei Tüpfelreaktionen auf Blei.

Von F. Pavelka.

(Aus dem Chemischen Laboratorium des Radiowerkes E. Schrack, Wien.)

Nach den für die systematische Tüpfelanalyse grundlegenden Arbeiten von F. Feigl[1] bietet der Nachweis des Bleies neben anderen Kationen der Schwefelwasserstoffgruppe erhebliche Schwierigkeiten, da die von Feigl herangezogene Trillatsche Reaktion[2] nur bei Abwesenheit von Wismut, Kupfer und Silber eindeutig ist. Dieser Umstand veranlaßte, nach organischen Fällungsmitteln für Blei zu suchen; es konnten zwei Verbindungen aufgefunden werden, welche zum Tüpfelnachweis geeignet sind. Diese Verbindungen sind die Karminsäure, ein Oxyanthrachinonderivat, dessen Konstitution noch nicht sichersteht[3], und Gallocyanin, ein Oxazon von der Formel:



(Dimethylamino-oxy- oxazonkarbonsäure.)

Karminsäure bildet mit Bleisalzen in neutraler oder ammoniakalischer Lösung einen violetten Niederschlag[4]; unter denselben Umständen gibt Gallocyanin einen intensiv blauen Niederschlag. Es handelt sich offenbar um Bleisalze der genannten Verbindungen, deren Bildung sich unter geeigneten Bedingungen für die nachstehenden Tüpfelreaktionen verwenden läßt.

I. Nachweis mit Karminsäure.

Als Reagens dient reinste Karminsäure. Bei der Darstellung aus der käuflichen Coccionella ist von der Reinigung über das Bleisalz abzusehen, da infolge der Löslichkeit des Bleisulfates fast immer Bleispuren in das Präparat gelangen. Als Prüfung auf Eignung zum Bleinachweis hat zu gelten: 10 ccm einer schwach ammoniakalisch gemachten 0,5%igen Karminsäurelösung werden durch ein möglichst kleines

[1] Siehe Chemisches Zentralblatt von 1921 an.

[2] Farbreaktion von Bleidioxyd mit Tetramethyldiamidodiphenylmethan (Arnoldsche Base). Zentralblatt 1903, II, 68.

[3] P. Karrer, Lehrbuch der org. Chemie 1928, S. 583.

[4] Schunk, Marchlewski, B. 27, 2981

Filter filtriert, tropfenweise mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat farblos bleibt. Das Filter darf dann nicht die Spur einer Violettfärbung zeigen.

Zur Ausführung des Nachweises werden 0,5 g Karminsäure in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst, ammoniakalisch gemacht und die violette Lösung filtriert. Das blanke Filtrat kann vorrätig gehalten werden. Mit dieser Lösung wird im Bedarfsfalle geeignetes Filtrierpapier, z. B. Schleicher und Schüll Nr. 589, getränkt. (Man verbraucht zirka 1 ccm für ein 9-cm-Filter. Hierauf wird an der Luft oder in einer Schale am Wasserbad getrocknet. Auf das so vorbereitete Papier bringt man einen Tropfen der annähernd neutralen Probelösung mittels eines Glasstabes oder einer Platinöse auf und macht ammoniakalisch, indem man den Tüpfelfleck über eine Flasche mit konzentriertem Ammoniak hält. Nach dem Trocknen erhält man einen violetten Fleck, den man bei sehr kleinen nachzuweisenden Bleimengen noch deutlicher hervorheben kann, indem man nach dem Aufbringen von Ammoniak mit einer fein ausgezogenen Pipette ein bis zwei Tröpfchen destilliertes Wasser in die Mitte des Fleckes bringt, so daß die Flüssigkeit kapillar nach außen wandert. Das unverbrauchte Reagens wird aus dem Fleck hinausgespült, wodurch das violette Bleisalz auf dem nun weißen Grunde viel schärfer erscheint.

Menge Blei. (Angewendet als Bleiazetat.)	Ausfall der Reaktion:
0,006 mg	Sattvioletter Fleck, 3 bis 4 mm Durchmesser, geht durch das Papier hindurch.
0,001 mg	Violetter Fleck, 2 bis 3 mm Durchmesser, geht nicht durch das Papier hindurch.

Die Erfassungsgrenze des Bleinachweises nach der Definition von Feigl[5] ist demnach 1,0 ITI. Die Reaktion ist daher als mikrochemisch anzusehen.

Nachweis von Blei neben Silber, Wismut und Kadmium.

Die Amminsalze des Silbers, Kupfers und Kadmiums reagieren mit der Karminsäure nicht. Das Wismut gibt mit Ammoniak basisches Salz, welches entweder zentrifugiert oder abfiltriert werden muß. Ist demnach Wismut vorhanden, so versetzt man mit Ammoniak und Ammonazetat

[5] Mikrochemie I, (1924), 4.

(letzteres um das Blei in Lösung zu halten), filtriert vom abgeschiedenen Niederschlag ab und verfährt mit dem bleihaltigen Filtrat wie früher angegeben. Sind Silber und Kadmium vorhanden, fügt man Ammonazetat und soviel Ammoniak hinzu als diese Elemente zur Komplexbildung sowie Blei zur Lösung brauchen und tüpfelt. Das Auswaschen hat in diesem Falle mit verdünntem Ammoniak zu geschehen. Unter diesen Bedingungen ist die Erfassungsgrenze etwas geringer, da die Löslichkeit des Bleikarminsäuresalzes durch die Lösungsgenossen in ungünstigem Sinne beeinflußt wird. Es können aber immerhin noch 0,005 mg neben der zehnfachen Menge Silber oder Kadmium in deutlicher Reaktion erfaßt werden.

Bei einem vielfachen Ueberschuß an Kupfer versagt dieser Weg, da der Kupfertetramminkomplex aus der Zellulosefaser nur überaus schwer zu entfernen ist und durch das längere Auswaschen bereits merkliche Mengen des Bleisalzes der Karminsäure in Lösung gehen.

II. Nachweis mit Gallocyanin.

Die Reaktion auf Blei kann mit Gallocyanin auf zwei Arten durchgeführt werden.

a) Man tüpfelt die Bleilösung auf Filtrierpapier und bringt auf den Tropfen nacheinander je einen Tropfen verdünntes Pyridin und zirka 0,1%ige Gallocyaninlösung, die tiefblau gefärbt ist. Hierauf wäscht man auf folgende Weise aus: Man legt das Filter auf eine mehrfache Lage Filtrierpapier und bringt aus einer Pipette nacheinander einige Tropfen 1%iges Pyridin auf den Tüpfelfleck, bis die Waschflüssigkeit (auf der jedesmal gewechselten Unterlage) farblos bleibt[6].

Menge Blei. (Angewendet als Bleiazetat.)	Ausfall der Reaktion:
0,006 mg	Tiefvioletter Fleck, Durchmesser 4 bis 5 mm.
0,0006 mg	Deutlicher violetter Fleck, Durchmesser 3 mm.
0,0003 mg	Wie vor, nur blaß.

Erfassungsgrenze: 0,3 [T].

[6] Sehr bewährt hat sich für diese Operation eine kleine Jenaer Glasfilternutsche, deren Rand bis zur Filterplatte abgeschliffen wurde. Man tüpfelt zuerst bei abgestellter Wasserstrahlpumpe und saugt dann während des Waschens gelinde ab.

An Stelle des Pyridins kann auch Ammoniak in entsprechenden Verdünnungen angewendet werden, jedoch sind die Färbungen mit Pyridin viel intensiver. Deshalb empfiehlt es sich, bei Mengen um 1 γ Blei und weniger stets Pyridin zu verwenden.

b) Gefälltes Bleisulfat wird von Gallocyanin nur schwach angefärbt. Bemerkenswert ist aber, daß das Bleisulfat in feinster Verteilung in der Papierfaser niedergeschlagen, mit Gallocyanin sehr empfindlich reagiert. Dieser Umstand ist für den Nachweis von Blei innerhalb der Schwefelwasserstoffgruppe wichtig, da die Abscheidung des Bleies als Sulfat ein bequemes Mittel zur Abtrennung dieses Elementes bildet.

Ausführung: Man tüpfelt die Bleilösung auf Filtrierpapier und bringt mit einer Platinöse ein Tröpfchen verdünnte Schwefelsäure hinzu. Nach einigem Warten wäscht man die Schwefelsäure mit Alkohol heraus und trocknet in einer Schale am Wasserbad. Man bringt nun ein Tröpfchen der Gallocyaninlösung auf (zweckmäßig ist das Markieren des Filtrierpapieres vor dem Tüpfeln mit einem feinen Bleistiftpunkt) und wäscht mit 1%igem Pyridin in der unter a angeführten Weise. Die Erfassungsgrenze ist etwas geringer als nach a, beträgt aber immerhin noch 1,0 [T]. Bei dieser Menge erhält man einen deutlichen violetten Fleck von einigen Millimeter Durchmesser. Bei sorgfältigem Arbeiten (Blindproben) lassen sich aber noch kleinere Mengen erfassen.

Nachweis von Blei neben Silber, Kupfer, Wismut, Kadmium.

Zum Nachweis des Bleies neben Silber, Kupfer, Wismut und Kadmium ist folgendermaßen vorzugehen: Man fixiert wie vorstehend angeführt das Blei im Papier als Sulfat und wascht dann die Sulfate der genannten Begleitmetalle mit 2 n-Schwefelsäure aus, die man mit einer Pipette aufbringt. Hiezu genügen auch bei Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Begleitmetallen 2 bis 3 Tropfen. Die Verringerung der Löslichkeit des Bleisulfates in Schwefelsäure dieser Konzentration ist hinreichend, um beim Auswaschen der fremden Sulfate keine wesentlichen Bleiverluste eintreten zu lassen. Nach dem Auswaschen wird die Schwefelsäure mit 96%igem Alkohol verdrängt und das Filter in einer Schale am Wasserbad getrocknet. Hierauf wird weiter wie unter II b verfahren. So konnten noch neben der 10- bis 15fachen Menge Begleitmetall 2 bis 3 γ Blei erfaßt werden.

Ueber die neuesten Verbesserungen des Lumineszenzmikroskopes.

Von G. Kögel (Karlsruhe).

Obwohl die Fluoreszenz als physikalisches Phänomen schon seit langem bekannt ist, hatte man ihr dennoch keine weitere technische Bedeutung beilegen können, da man sogar bei ausgedehnten Objekten nichts Besonderes beobachtet oder erwartet hatte. Wenn man nun an Objekte visuell großer Dimensionen keine Erwartungen knüpft, so war es leicht erklärlich, daß Vorschläge der mikroskopischen Auswertung (Lehmann) keine großen Auswirkungen mit sich brachten. Größere Erwartungen an die Fluoreszenzmikroskopie konnte man dann mit Recht hegen, als G. Kögel die Anwendung der Fluoreszenz zunächst auf dem Gebiete radierter Handschriften[1] und dann allgemein der kriminalistischen Untersuchung durch Verfahren höchster Leistungsfähigkeit den Weg gebahnt hatte. In neuester Zeit fand das Prüfungsverfahren mittels Fluoreszenz mit freiem Auge durch die einfach zu bedienende „Quarzanalysenlampe" in die verschiedensten wissenschaftlichen und technischen Laboratorien Eingang. Wenn die Quarzanalysenlampe auch nur ein Mittel summarischer Vorprüfung ist, erschloß sie doch die Gebiete, auf denen die Fluoreszenzmikroskopie durch Prüfung des Einzelobjektes in seinem genauerem Aufbau Erfolg erzielen und Neues entdecken wird.

Bevor wir zur Beschreibung der neuesten Hilfsmittel der visuellen Fluoreszenzmikroskopie schreiten, müssen wir die Bedeutung der Fluoreszenzphotographie in ihrem prinzipiellen Wesen darlegen. Eine große Erfahrung, die aber noch keineswegs Gemeingut der Wissenschaft geworden ist, hat gelehrt, daß dem Auge außerordentlich viel entgeht, und zwar im Gesamten und in Einzelheiten durchaus visueller Ausmaße. Was das Auge wegen des geringen Schwellwertes nicht sieht, addiert die photographische Platte oft überraschend gut. Die visuelle Fluoreszenzanalyse läßt oft nur die Hälfte der leuchtenden Objekte erkennen, weil die andere Hälfte unter dem optischen Schwellwert liegt, den das Auge zu einer erkennenden Wahrnehmung braucht. Eine weitere Eigentümlichkeit der fluoreszierten Objekte spielt eine nicht unbedeutende Rolle. Jeder einzelne Punkt des fluoreszierten Objektes sendet als Lichtquelle nach allen

---

[1] Sitzungsbericht der Preuß. Akademie d. Wissenschaften, Philosoph.-hist. Abt. 37, 1914.

Seiten Licht aus, und so schwach ein leuchtender Punkt sein mag, er überdeckt sich mit den gleichen nebenan liegenden. Das photographische Objektiv wählt dagegen anteilig einen Strahlenbündel von dem leuchtenden Punkt aus, wodurch die Fluoreszenzphotographie eine oft überraschende Schärfe von den diffusen, glimmlichtartigen Lumineszenzerscheinungen liefern kann. Daß in dem visuellen Bild der glimmlichtartigen Erscheinung viele Einzelheiten dem Auge entgehen, ist selbstverständlich. Wir kommen nun zu den technischen Hilfsmitteln der visuellen Fluoreszenzbeobachtung und der Fluoreszenzphotographie mikroskopischer Objekte.

Lichtquellen.

Der Bau des Mikroskopes bringt es mit sich, daß Lichtquellen ausgedehnter Flächen sich weniger eignen, und annähernd punktförmige ver-

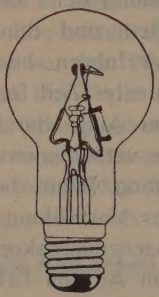


Abb. 1a.

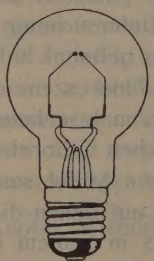


Abb. 1b.

wendet werden müssen. Die sonst so wirksame Quarzlampe mit ihrem langgestreckten Brenner eignet sich daher wenig. Man hat auch eine punktförmige Quarzlampe konstruiert, die aber eine durchaus fachkenntliche Bedienung verlangt, nur für monochromatische Lichterzeugung besonders wertvoll sich erweist, im allgemeinen aber hier zu lichtschwach ist. An punktförmigen Lichtquellen der Neuzeit haben wir die Punktlichtlampe (Abb. 1, a u. b) und die Bogenlampe mit besonderer Reflexoptik (Spiegellampen).

Die Punktlichtlampe (Osram) besitzt nach außen hin die Form einer Glühlampe. Der innere Bau ist verschieden, je nach Art des vorhandenen elektrischen Stromes. Bei der Gleichstromlampe berühren sich zwei verschieden große Elektroden, die durch eine kleine Heizspirale, die in der Birne eingebaut ist, nach dem Zünden sich entfernen (Abb. 1 a). Es entsteht eine punktförmige Lichtausstrahlung, die an Ultraviolett längerer Wellenlänge außerordentlich reich ist. Die Wechselstromlampe (Abb. 1 b)

hat gleiche Elektroden. Vor Gleich- oder Wechselstromlampen ist ein kleiner Widerstand einzuschalten. Die Glashülle der Lampe ist seit neuester Zeit für ultraviolette Strahlen besonders durchlässig. (Vitaluxglas.) Die Lampe müssen wir nun in einem geeigneten Gehäuse unterbringen. Ich wählte das Kugelgehäuse, wie Abb. 2 zeigt. Die sicht-

Abb. 2.

baren Strahlen müssen dann durch Filter ausgeschieden werden. Man kann dazu eine Küvette benützen, deren eine Seite aus sogenanntem Schwarzglas besteht, die andere aus dem früheren Blauviolglas. Die Küvette wird mit Kupfersulfat aufgefüllt. Ohne Kupfersulfat geht eine größere Menge roten Lichtes durch den Filter, das rote Fluoreszenz leicht vortäuscht. Es ist auch zu beachten, daß rote Strahlen die blaue und gelbe Fluoreszenz auslöschen. Während nun für die visuelle Beobachtung der Fluoreszenz die Punktlichtlampe (mit dem obigen Vorbehalt), was Lichtstärke betrifft, durchaus hinreicht, wird man für die photographische Aufnahme besser zu stärkeren Lichtquellen greifen, wenn starke Vergrößerungen erfolgen sollen. Die neuzeitliche Technik

bietet uns hiefür Vorzügliches in den sogenannten Spiegelbogenlampen (Abb. 3). Die Anwendung von Hohlspiegel mit Durchlöcherung zur Einführung einer Kohle bietet den großen Vorteil, daß das Licht, das rückwärts strahlt, konzentrisch mit dem Licht vereint ist, das von dem

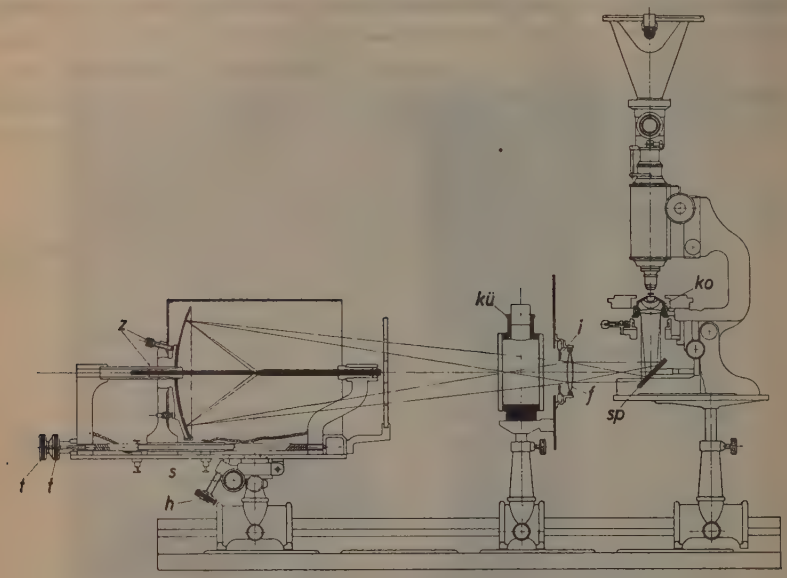


Abb. 3.

Bogenlicht nach vorn ausgesandt wird. Man erhält dadurch doppelte Ausbeute des Lichtes als bei den früheren Konstruktionen. Das Licht ist so intensiv, daß es in seinem Brennpunkt wie ein Teil der Lichtquelle selbst wirkt. Es ist, als ob die Lichtquelle anderswohin verlagert worden sei. Die Bogenlampe wird mit Nickellichtkohle besteckt, weil Nickel sehr viel Ultraviolett zu liefern vermag. Bei Gleichstrom von zirka 5 Ampere ist die negative Kohle 6 mm, die positive 8 mm stark. Die positive Kohle muß mit ihrem Krater dem Spiegel zugewandt sein, während bei den früheren Kondensorlampen die positive Kohle nach außen gewandt war. Durch die Spiegelbohrung geht die negative Kohle. Ob die Polung der Lampe richtig war, erkennt man daran, welche Kohle (positive) nach kurzem Brennen und darauffolgendem Löschen lange nachglüht. Die Kohlen werden so eingesetzt, daß die zusammengehörenden Enden ungefähr 9 cm vom Spiegel entfernt sind. Bei der Regulierung der abbrennenden Kohlen ist diese Distanz gegenüber dem Spiegel stets annähernd einzuhalten, da

andernfalls der Lichtbogen aus seinem Brennpunkt herausgleitet und der Lichtpunkt anderswohin verlagert wird. Das kann auch mit Vorteil bewerkstelligt werden. Will man kleine Objekte beleuchten, so stellt man den Krater so ein, daß die engste Einschnürung ½ m von der Lampe entfernt ist. Zur Beleuchtung größerer Flächen verlege man die engste Einschnürung etwa 20 cm vor die Lampe. Es folgt dann die Ultraviolett-Küvette und eine Feldlinse in einem Abstand von etwa 40 cm von der Lampe. Es entsteht dann eine neue Einschnürung, die etwa 18 cm von der Feldlinse entfernt ist.

Das von der Bogenlampe ausgesandte Licht muß nun filtriert werden, so daß nur ultraviolette Strahlen zum Mikroskop gelangen. Dies wird durch die oben erwähnte Kürvette aus Uviol-Schwarzglas bewirkt, die man mit 5%igem Kupfersulfat auffüllt. Die Kupfersulfatlösung absorbiert auch die mit der intensiven Strahlung verbundene Wärme, die so stark ist, daß ohne dieses Schutzmittel die Objekte Schaden leiden können. Die Küvette muß man offen halten, damit verdunstendes Wasser frei sich verflüchten kann.

Um den Gang der unsichtbaren ultravioletten Strahlen verfolgen zu können, stellt man die ganze Vorrichtung im Dunkeln auf. Den Strahlengang selbst prüft man mit einer fluoreszierenden Scheibe, z. B. aus Uranglas. Billiger ist ein Karton, den man mit Eosin angefeuchtet hat. Sämtliche optischen Teile der Beleuchtungsvorrichtung sind aus einem Glas, das für die hier wirksamen Strahlen besonders durchlässig ist. Die Linsen in dem Mikroskop, die den Betrachtungsteil ausmachen, sind dagegen aus den üblichen Gläsern hergestellt. Man betrachtet im Mikroskop eben ein Bild sichtbarer Strahlen, das der Fluoreszenzstrahlung, die obwohl durch unsichtbare erregt, mit den sonst sichtbaren Strahlen gleichzustellen ist.

Das Fluoreszenzmikroskop besitzt also eine zweifache, verschiedene Optik. Der Mikroskopkondensor ist dreiteilig, aus Ultravioletglas hergestellt, nach außen von dem gewöhnlichen Kondensor nicht zu unterscheiden. Für die Betrachtung steht das Mikroskop gewöhnlich senkrecht, so daß das von der Lichtquelle kommende, horizontal laufende Licht durch einen Spiegel aufgerichtet wird, der wiederum aus besonderem Ultravioletglas besteht. Dieser Spiegel kann auch für das gewöhnliche Mikroskopieren benützt werden.

Das die Fluoreszenz erregende Ultraviolett muß das zu beobachtende Objekt treffen, aber nicht in das Auge des Beobachters gelangen. Aus diesem Grunde wird bei der Beleuchtung des Objektes das Prinzip der Dunkelfeldbeleuchtung angewandt. Zu diesem Zwecke wird eine

Zentralblende in die Mitte des Kondensors eingelegt. Dadurch wird das Objekt nur seitlich belichtet. Die Zentralstrahlen, die direkt auf das Auge zugehen würden, sind damit ausgeschaltet. Manche Objekte streuen aber auch das seitlich einfallende Licht, so daß ein Sperrfilter im Okular vorgesehen ist. Dieses Sperrfilter, das Ultraviolett zurückhält, die sichtbaren Fluoreszenzstrahlen aber durchläßt, ist besonders bei der photographischen Aufnahme notwendig.

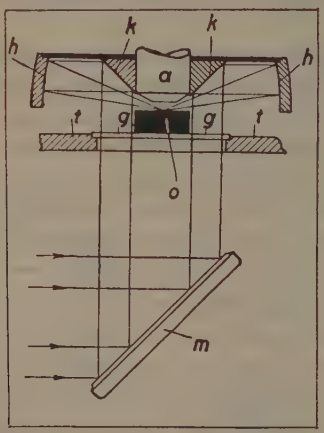


Abb. 4

Für diese Aufsichtsbeleuchtung fluoreszierender Objekte hat G. Kögel die Beleuchtung mit dem Lieberkühlschen Spiegel eingeführt[2]. Zu diesem Zwecke wird der Mikroskopkondensor entfernt und das Licht der Lampe parallel oder wenig zentral auf den Beleuchtungsspiegel gerichtet. Auf die Tischöffnung des Mikroskops wird eine Planplatte eingelegt, die für Ultraviolett durchlässig, in der Mitte aber aufgerauht ist. Der Lieberkühlsche Spiegel (Abb. 4) ist am Objektiv befestigt, kann aber im Gewinde oder in der Fassung höher oder tiefer gestellt werden, so daß die Strahlen das Objekt in größerer oder kleinerer Fläche ausleuchten.

Immersion. (Für kleine Objekte.)

Das Prinzip der Dunkelfeldbeleuchtung verlangt stets einen sogenannten optischen Kontakt zwischen dem Kondensor und dem Objektträger. Derselbe muß mittels einer Flüssigkeit eines entsprechenden

[2] Photogr. Korresp., Wien, 1928, S. 12.

Brechungsexponenten hergestellt werden. Bei der gewöhnlichen Mikroskopie verwendet man Kanadabalsam. Derselbe ist hier nicht zu gebrauchen, da er Ultraviolett absorbiert und fluoresziert. Man benützt also Wasser oder besser Glyzerin, da dieser Stoff infolge seiner Hygroskopität Wasser beständig festhält. Auch die Einbettung der Objekte muß, wenn man keine Trockenobjekte zu untersuchen hat, mit Glyzerin erfolgen. Für Schnittpräparate, die man sonst in Paraffin einbettet, verwendet man z. B. am besten Gelatine, weil Paraffin sehr stark fluoresziert.

Der Objektträger soll aus Ultraviolettglas bestehen. Das Deckglas, das die ultravioletten Strahlen bei der Dunkelfeldbeleuchtung auf das Objektiv zu lenken hat, ist aus gewöhnlichem Glas.

Die photographische Platte muß hochempfindlich und wenigstens orthochromatisch sein. Orthochromatisch, weil vielfach ein großer Teil des Fluoreszenzlichtes aus gelbgrünen Strahlen besteht, die auf einer nur blauempfindlichen, wenn auch sonst hochempfindlichen Platte nicht genügend zur Wirkung kommen würden. Man benütze die Handelsmarken „Ultrarapidplatten, orthochromatisch".

Die Streufluoreszenz.

Mit diesem Worte wollen wir eine neue physikalische Beobachtung bezeichnen, die bisher in fast jedem Fluoreszenzbild mitwirkte, von größter Bedeutung für die Konstitutionsbestimmung einer Substanz zu werden verspricht, aber als solche zunächst gesondert gefaßt werden mußte. G. Kögel[3] hatte dazu bereits entsprechende Vorrichtungen gebaut, um nach diesem Prinzip Gesamtbilder zu erreichen. Aeußere Umstände hatten es verhindert, das begonnene Werk zu vollenden. Seit kurzem ist die erwähnte physikalische Erscheinung unter dem Namen „Ramaneffekt" bekannt geworden. Ich habe oben die Bezeichnung „Streufluoreszenz" benützt, um damit zum Ausdruck zu bringen, daß man äußerlich eine Erscheinung vor sich hat, wie die der Fluoreszenz. Die Bezeichnung Fluoreszenz enthielt ursprünglich keinen definitiven physikalischen Begriff. Man stellt bei Fluorverbindungen eben fest, daß einfallende Strahlen, z.B. Blau in Gelb, umgewandelt werden, und nennt dann dies nach der Substanz Fluoreszenz. Auf Grund welchen physikalischen Vorganges die Fluoreszenz entstand, war unbekannt. Bei dem Ramaneffekt werden auch einfallende Strahlen im Molekül umgewandelt. Die

[3] Private Mitteilung in Eders Jahrbuch, 1928, Teil II, S. 686; Archiv für Kriminologie, Bd. 80, Heft 2/3, 1928.

Umwandlung beruht aber hier auf einem Rückstoß der übertragenen Strahlen, Strahlungsenergie, im Molekül, während bei der Fluoreszenz Elektronen, die durch das einfallende Licht auf höhere Quantenbahnen gehoben werden, unter Lichtaussendung wieder zurückkehren.

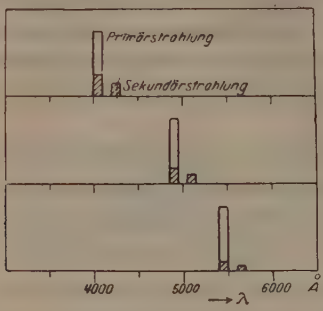


Abb. 5.

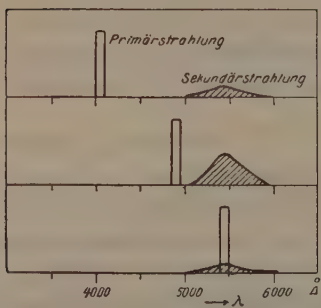


Abb. 6.

Der Streufluoreszenz ist es eigen, daß die ausgesandten sekundären Strahlen spektral neben den eingesandten primären liegen, auch wenn die eingesandten spektral im kürzeren oder längeren Wellengebiet liegen (Abb. 5). Bei der Fluoreszenz dagegen tritt eine Koinzidenz der Primär- und Sekundärstrahlen ein, wenn man im Beleuchtungsspektrum vorrückt. (Abb. 6.) Aber nicht nur neben der Beleuchtungslinie treten in der Streufluoreszenz neue Linien auf, sondern auch im Ultraviolett und Infrarot. Dabei hat es sich gezeigt, daß unter den organischen Verbindungen z. B. der CH-Gruppe stets eine eigene, für die betreffende Verbindung aber verschiedenenorts gelegene Linie auftritt. Bei Substanzen, die die CH-Gruppe nicht enthalten, tritt diese Linie nicht auf. Man vergleiche in Abb. 7 CCl_4 bei 20.000 V, wo diese Linie fehlt[4]. Es hat sich ferner gezeigt, daß, wenn zwei Substanzen gemischt

[4] Abbildungen von P. Pringsheim, Naturw. 1928, Heft 31.

werden, jede ihr eigenes Streuspektrum beibehält, wenn keine chemischen Reaktionen eingetreten sind. Die der Streufluoreszenz eigene Strahlung kommt nur bei spektraler Aufteilung der „Fluoreszenz" getrennt zum Vorschein. Man muß also auf das Mikroskop ein Spektralokular aufsetzen und für gewöhnlich eine photographische Aufnahme machen, weil die Lichtremission lichtschwach ist. Zur Gewinnung von Gesamtbildern, also monochromatischer Uebersichtsbilder der Streu-

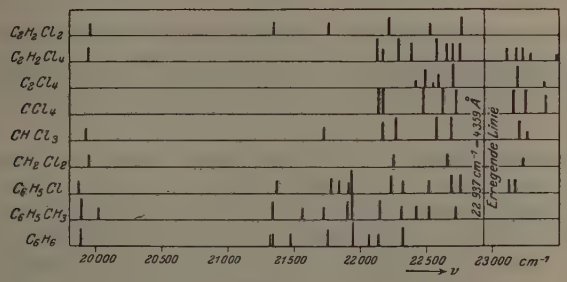


Abb. 7.

fluoreszenz, hat man die von G. Kögel[5] vorgeschlagene Vorrichtung zu benützen. Die Beleuchtung des Objektes kann man mit ultravioletten Strahlen durchführen, aber auch mit monochromatischem sichtbaren Licht. Wesentlich ist nur, daß die Beleuchtungsstrahlen der Wellenlänge nach nicht identisch sind mit der Streufluoreszenz. Welche Beleuchtungsstrahlen man bei der Erforschung unbekannter Objekte anwenden muß, kann nur der Versuch zeigen. Für die photographische Aufnahme hat man hochempfindliche Platten anzuwenden, die je nach der Art der Streustrahlung auch für Infrarot und Ultraviolett empfindlich sein müssen.

[5] Die unsichtbaren Strahlen im Dienste der Kriminalistik von G. Kögel, Graz, Verlag A. Moser, 1928, S. 137, mit Abbildung der Apparatur; vgl. auch Eders Jahrbuch, 1928, II. Teil, S. 686.

Ueber die Bedeutung u. Verwendbarkeit mikrochemischer Reaktionen für Permeabilitätsstudien an Pflanzen.

Von Anneliese Niethammer.

(Institut für Botanik, Warenkunde und Technische Mikroskopie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag I.)

Es soll hier in knapper Form auf ein Gebiet der Mikrochemie hingewiesen werden, dessen genaue fachmännische Bearbeitung und Nutzbarmachung noch manches theoretisch und praktisch wichtige Ergebnis zeitigen kann.

Ueber das Permeabilitätsproblem pflanzlicher Zellen ist in dem letzten Jahrzehnt viel geschrieben worden[1]. Es ist hier nicht der Ort, um Einzelheiten anzuführen. Erwähnt muß werden, daß man direkte und indirekte Methoden der Permeabilitätsbestimmung anwendet. Die indirekten Methoden erbringen keinen Nachweis des Eindringens der Substanz in die Zelle, sondern sie begnügen sich mit der Beobachtung der Zustandsänderungen, die durch das zugeführte Agens in der Zelle bedingt werden. Sie können natürlich nie absolut beweiskräftig sein. Die direkten Methoden wollen, wie eigentlich schon die Bezeichnung sagt, das Agens in der Zelle lokalisieren und bestimmen. Den direkten Methoden ist natürlich prinzipiell der Vorzug zu geben, nur haftet ihnen der Nachteil an, daß sie nicht bei jedem Objekte und bei jedem Agens verwendbar sind. Eine direkte Methode der Permeabilitätsbestimmung ist die Vitalfärbung, die naturgemäß nur bestimmten Stoffen vorbehalten sein kann. Ganz vereinzelt sind heute noch die Fälle, in denen man mikrochemische Methoden zu derartigen Untersuchungen herangezogen hat. Bei einzelnen großzelligen Algen hat man nach der Behandlung mit den verschiedensten Stoffen den Zellinhalt mit einer Kapillare aufgenommen und dann denselben der Mikroanalyse zugeführt.

Auch Fitting[2], der mit den Epidermiszellen von Rhoeo discolor gearbeitet hat, prüft neben der indirekten Methode der Plasmodyse noch den Nachweis des eingedrungenen Kaliumnitrates mit Hilfe mikrochemischer Methodik.

Leider ist an zarten Pflanzenzellen der Nachweis des Eindringens bestimmter Substanzen auf mikrochemischem Wege nicht immer leicht, da die Anfertigung geeigneter Schnitte oft auf Schwierigkeiten stößt.

Unsere Versuche, über die hier berichtet wird, sind fast durchwegs mit Angiospermensamen ausgeführt. Ueber die Salzpermeabilität bei

---

[1] Gellhorn, Permeabilitätsprobleme, Berlin, J. Springer, 1929. Daselbst die ganze einschlägige Literatur.

[2] Fitting H., Jahrb. f. wiss. Bot., 1915, 51.

Samen, deren Studium praktisch die größte Bedeutung hat, ist unter Zuhilfenahme mikrochemischer Methodik leider noch gar nichts gemacht worden. Da sich nun die bekannten mikroanalytischen Verfahren zum Teile recht gut für Untersuchungen auf dem Objektträger und mit dem Schnittpräparate eigneten, wollen wir ganz kurz darüber berichten.

Die genaue Kenntnis des Eindringens beziehungsweise des Nichteindringens von Salzen ist aus zwei Gründen für die praktische Planzenphysiologie von Bedeutung. Erstens im Zusammenhange mit chemischen Reizwirkungen. Bei Reizwirkungen ist die Frage des Eindringens deshalb so wichtig, weil nur eine kurze Vorbehandlnug mit dem Agens erfolgt und eine echte Stimulierung des nachher keimenden Samens wohl nur mit einem Eindringen des Agens in das Korninnere verbunden werden kann. In zweiter Linie spielt die Salzpermeabilität von Samen und Früchten im Zusammenhange mit der Schädlingsbekämpfung eine Rolle. Hier sind die Arbeiten von Stock[3] und Heubner[4] zu erwähnen. Die beiden Autoren befürchten als Folge der obligaten Quecksilberbeizung der Samen einen starken Quecksilbergehalt des Bodens und der Pflanzen, der sich naturgemäß den daraus gewonnenen Früchten und Produkten auch mitteilt. Die hier dargelegten Gründe machen es erklärlich, daß es interessant ist, zu verfolgen, ob und wie weit Salze in das Korn eindringen.

Als Versuchsobjekte dienten Weizenkörner, denen aus praktischen Rücksichten vor anderem Material der Vozug gegeben wurde. Natülich dürfen die hier mitgeteilten Ergebnisse nicht ohneweiters auf andere Objekte übertragen werden.

Als Ratgeber für die Ausführung der Reaktionen dienten die bekannten Werke von Emich[5] und die Histochemie von G. Klein[6].

Es wurden nachstehende Verbindungen geprüft, deren Auswahl nach praktischen Gesichtspunkten erfolgte. Es handelte sich durchwegs um ein Baden der Samen in den zitierten Lösungen.

1. Kupfersulfat. Der Nachweis erfolgt in der bekannten Weise als Kaliumkupferbleinitrit. Die Reaktion tritt im Gewebe sehr gut zutage. Sie zeigt uns eindeutig, daß selbst nach einer 16stündigen Badedauer das Kupfer (0,1%ig) nur die Frucht- und Samenschale erfüllt. Mehlkörper, Aleuron ud Embryo haben kein Kupfer gespeichert.

2. Chlormerkuriphenol (im Handel als Uspulun bezeichnet). Wir versuchten erst den Nachweis des Hg aus der reinen Substanz mit Hilfe von Jodkalium auf dem Objektträger. Es ließ sich bei der prak-

[3] Stock, Angew. Chemie, 1928, 41.
[4] Heubner W., Ztsch. f. phys, Chemie, 1928, 61.
[5] F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 1926, Bergmann, München.
[6] G. Klein, Praktikum der Histochemie, Berlin-Wien, Springer, 1929.

tisch gebräuchlichen Konzentration von 0,1 und 0,25% dieser Nachweis leicht erbringen. Im Korne, das den praktischen Vorschriften zufolge eine Stunde gebadet wird, können wir unter Anwendung der obenerwähnten Reaktion in der Frucht- und Samenschale Hg sichtbar machen, in den Mehlkörper, das Aleuron und zu dem Embryo dringt nichts vor. Erst nach 20stündiger Badedauer kann ein schwacher Hg-Nachweis bei dem Embryo erbracht werden.

3. Quecksilbertuluolsulfamid (Präparat der Oderberger Chemischen Werke, frisch dargestellt). Das Präparat ist in Wasser unlöslich, daher wird eine Aufschwemmung benützt (0,1 g Substanz auf 100 ccm Wasser). Auch in diesem Präparat kann mittels Jodkalium Hg nachgewiesen werden. Im Korne konnte selbst nach einem 16stündigen Bade nur in der Fruchtschale eine geringe Hg-Menge lokalisiert werden.

4. Merkurisulfat. Es gelangt eine Aufschwemmung von 0,1 g Substanz auf 100 Teile Wasser zur Anwendung. Der Nachweis erfolgte wieder wie früher. Nach 20 Stunden können im Mehlkörper, Aleuron und auch bei dem Keimlinge deutliche Mengen an Hg lokalisiert werden. Nach einer Stunde — der üblichen Beizdauer — erfolgt auch hier noch kein Eindringen in das Innere.

5. Sublimat. Hier gilt dasselbe, was bei dem vorigen Präparat angeführt wurde.

6. Nickelsulfat und -nitrat. Der Nachweis erfolgt mit Dimethylglyoxim unter Zusatz von Ammoniak. Nach 10 Stunden können mit Hilfe dieser Reaktion 0,1%ige Lösungen eine starke Nickelreaktion im Mehlkörper, im Aleuron und beim Embryo ergeben. Dasselbe gilt für 0,01- und 0,001%ige Lösungen.

7. Kaliumrhodanid. Der Nachweis erfolgt als Kaliumchloroplatinat. Erst nach 12 Stunden Badedauer kann das Kalium im Mehlkörper und Aleuron nachgewiesen werden. Bei dem Embryo dringt es nach 2 Stunden bereits vor, wie die mikrochemische Reaktion zeigt. Es wurden 0,1- und 0,01%ige Lösungen geprüft.

8. Kaliumsulfat. Der Nachweis erfolgt in der gleichen Weise wie bei dem Rhodanid. Es werden auch dieselben Lösungen verwendet. Ein Eindringen des Kaliums in den Mehlkörper erfolgt hier auch nach 20 Stunden noch nicht, in dieser Zeit kann bei dem Embryo Kalium lokalisiert werden.

Die Ergebnisse, die unter Zuhilfenahme mikrochemischer Versuchsmethodik ermittelt wurden, sind recht interessant und laden entschieden zu einer Fortsetzung der Versuche, auch von anderer Seite, ein. Sie

zeigen, daß Kupfersulfat Chlorphenolquecksilber und Quecksilberfuluolsulfamid in den praktisch gebräuchlichen Konzentrationen und Einwirkungszeiten nicht in das Korninnere vordringen. Merkurilsulfat und Sublimat dringen bei längerer Einwirkungszeit, im Gegensatz zu den zitierten organischen Hg-Verbindungen, in das Korninnere vor. Auffallend ist, wie leicht Nickelsulfat und -nitrat in das Korn eindringen. Der Versuch mit den Kalisalzen zeigt, daß, wie bekannt, den Anionen auch die größte Bedeutung zukommt.

Allgemein festzuhalten ist, daß bei dem Weizenkorn durchwegs, auch im Falle des Eindringens, dasselbe langsam erfolgt.

Bezüglich der chemischen Reizwirkungen können wir bereits anführen, daß die Agentien, die nicht in das Innere des Kornes vordringen, kaum eine echte Reizwirkung ausüben dürften, sondern daß bei ihnen der Desinfektionskraft die größere Bedeutung zukommen dürfte.

In der Frage der Quecksilberbeizung wäre folgendes anzuführen. Die an Uspulun durchgeführten Versuche zeigen, daß während der praktischen Beizdauer Hg nur in der Samen- und Fruchtschale gespeichert wird. Eine direkte Berührung des Embryos erfolgt nicht. Gelangt tatsächlich Hg in die Pflanze, so kann dies erst sekundär im Boden mit den Wurzeln aus den Schalenresten aufgenommen werden.

An den Epidermiszellen von Rhoeo discolor, die ein beliebtes Objekt für Permeabilitätsstudien unter Zuhilfenahme indirekter Methoden sind, prüften wir noch mikrochemisch auf das Eindringen von Nickel- und Quecksilbersalzen. Von Nickelsulfat ist bekannt, daß es echte Plasmolyse bedingen kann, an dem Rückgange der Plasmolyse kann man sich auch indirekt von dem Eindringen des Agens überzeugen. Die Schnitte wurden nach der Behandlung mit Nickelsulfat sorgfältig gespült und dann mit der bekannten Reaktion mit Dimethylglyoxim auf Nickel geprüft. Tatsächlich konnte auch ein positives Ergebnis erzielt werden. Merkurisulfat bedingt nun keine Plasmolyse, sondern einen allmählichen Austritt des Protoplasten aus der Zelle. Es ist interessant, daß Hg mit Hilfe mikrochemischer Methode nicht in der Zelle lokalisiert werden konnte. Es erscheint als sehr wahrscheinlich, daß die Hg-Verbindung nicht in die Zelle eingedrungen ist, sondern wahrscheinlich nur auf die Grenzschichten des Plasmas einen schädigenden Einfluß bedingt hat, der den Austritt des Protoplasten auslöste.

Der mikrochemische Nachweis der Essigsäure.

Von D. Krüger und E. Tschirch.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Obwohl die bekannten makroskopischen Methoden zum Nachweis der Essigsäure wenig befriedigen, da sie einerseits wenig charakteristisch sind und anderseits nur eine geringe Empfindlichkeit aufweisen, haben die mikrochemischen Methoden nicht die Beachtung erfahren, die sie verdienen. Zwar sind in den einschlägigen Hand- und Lehrbüchern der Mikrochemie[1] einige wenig lösliche und charakteristisch kristallisierende Azetate beschrieben, die zum mikrochemischen Nachweis der Essigsäure dienen können, vor allem das Natriumuranylazetat. Aber während die Verwendung dieses Salzes zum mikrochemischen Nachweis und zur Bestimmung von Natrium eingehend untersucht worden ist, liegen über die Uranylazetatreaktion auf Essigsäure nur wenige, zum Teil widersprechende Angaben vor. Die Vorschläge für die Wahl des Reagens lauten verschieden; einige sind ungeeignet. Genaue Angaben über die Zusammensetzung des Reagens und die Ausführung der Reaktion, die für das Gelingen wesentlich ist, fehlen. Auch Angaben über die Empfindlichkeit der Reaktion und ihre Beeinflussung durch andere Anionen scheinen nicht vorzuliegen, bis auf eine Bemerkung von Behrens (l. c. 1.), daß Ammoniumsalze und Buttersäure „die Empfindlichkeit der sonst sehr verläßlichen Reaktion stören". Im Verlauf einer größeren Arbeit über die Möglichkeit des Nachweises kleiner Mengen Essigsäure, besonders neben Säuren, die bei der Wasserdampfdestillation mit Essigsäure zusammen übergehen, haben Verfasser[2] auch die mikrochemischen Methoden nach folgenden Richtungen einer eingehenden Nachprüfung unterzogen:

1. Wahl des Reagens.
2. Empfindlichkeit bei reinen Lösungen von Essigsäure oder Azetaten.
3. Störung durch andere Säuren.

Die Ergebnisse sind anschließend mitgeteilt.

Voraussetzung zur Ausführung der Reaktion ist der Besitz eines Mikroskops. Es genügt jedoch schon ein einfaches Instrument, wie es in fast allen Laboratorien vorhanden ist. Eine 100- bis 150fache Ver-

[1] Haushofer, Mikroskopische Reaktionen, Braunschweig (1885); Behrens-Kley, Organische mikrochemische Analyse, 2. Aufl., Leipzig 1922; Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., München 1926.

[2] D. Krüger und E. Tschirch.

größerung ist für den vorliegenden Zweck vollständig ausreichend. Als Okular empfehlen wir, allgemein für mikrochemische Arbeiten ein sogenanntes „periskopisches Okular" zu verwenden. Solche Okulare werden von allen bekannten optischen Firmen geliefert und bieten dem Auge ein sehr großes Gesichtsfeld dar, was ja bei diesen Arbeiten erwünscht ist.

Wahl des Reagens: Uranylazetat bildet mit einer Reihe anderer Metalle schwer lösliche, charakteristisch kristallisierende Doppel- und Tripelazetate[3]. Von diesen wurde zuerst das Natriumuranylazetat $Na.C_2H_3O_2.UO_2.(C_2H_3O_2)_2$ von Streng[4] in die mikrochemische Praxis eingeführt, und zwar in erster Linie zum Nachweis von Natrium. Streng weist jedoch bereits darauf hin, daß dasselbe Salz auch zum mikrochemischen Nachweis von Uran[5] oder Essigsäure dienen kann. Das Doppelsalz kristallisiert wasserfrei in regulären Tetraedern, deren Ecken zuweilen durch das Granatoeder abgestumpft sind. Seine Löslichkeit in Wasser von 20° beträgt 4,62 g in 100 g Lösung[6]. Wenig später hat Streng[7] dann auch das Tripelazetat von Mg, Na und UO_2 zum mikrochemischen Nachweis von Natrium vorgeschlagen. Der mikrochemische Nachweis des Natriums mit Hilfe des Natriumuranyldoppelazetates[8] oder mit Hilfe der Tripelazetate — bekannt sind solche mit Mn, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Be[9], Zn und Cd[10] — ist seitdem von verschiedenen Forschern untersucht worden; insbesondere wurde auch der Einfluß anderer Kationen auf die Reaktion geprüft. Die Tripelazetate bilden sämtlich große, glasklare gelblich gefärbte, rhomboedrische Kristalle; ihr Natriumgehalt ist nicht konstant, sondern von den Fällungsbedin-

---

[3] Wertheim, Journ. f. prakt. Chem. 29, 207 (1843; C. Rammelsberg, Ann. d. Physik 24, 293 (1885).

[4] Ber. d. oberhess. Gesellschaft f. Natur- und Heilkunde 22, 258 (1883).

[5] Vgl. Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse I, Leipzig u. Hamburg (1915), S. 151.

[6] Miholic, Bul. Acad. sci. Zagreb 1920, 16; Chemical Abstractes (1921) 2595.

[7] Ber. d. oberhess. Ges. f. Natur- und Heilkunde 24, 56 (1886); Neues Jahrb. f. Mineralogie 1885, 21.

[8] Schrimper, Flora 73, 214 (1890); Schoorl, Zeitschr. f. analyt. Chemie 48, 593 (1909; Lenz und Schoorl, ib. 50, 263 (1911).

[9] Von Caglioti, Rend. Acad. Sci. fis., mat., Napoli, Serie 3a. 34, zum mikroskopischen Nachweis von Beryllium vorgeschlagen; vgl. auch Behrens-Kley, Mikrochem. Analyse I (1915), S. 48.

[10] Vgl. auch Blanchetière Bull. Soc. Chim. France (4), 33, 807 (1923); Miholić l. c. (4); Chamot u. Bedient, Mikrochemie 6, 13 (1928).

gungen abhängig (Miholić[6], Chamot und Bedient, l. c. 8). Nach Chamot und Bedient ist die Zinktripelazetat-Reaktion auf Natrium ebenso empfindlich wie die Doppelazetat-Reaktion und hat vor letzterer den Vorzug, durch die Gegenwart anderer Alkalien weniger gestört zu werden. Für den Essigsäurenachweis kommen die Tripelazetate nicht in Frage. Schon der Nachweis der Essigsäure als Natriumuranylazetat erreicht naturgemäß nicht die große Empfindlichkeit des Natriumnachweises, da ja 3 Mol. Azetation zur Komplexbildung benötigt werden, gegenüber 1 Atom Na. Die Tripelazetate aber erfordern zur Komplexbildung sogar 9 Mol. $C_2H_3O_2$, abgesehen von ihrer weniger charakteristischen Kristallform. Bei unseren Versuchen wurde daher nur das Natriumuranylazetat in Betracht gezogen.

Zur Ueberführung von Essigsäure oder Alkaliazetat in das Natriumuranyldoppelazetat sind Uranylnitrat + $NaNO_3$ oder Na-Formiat[11 12], Uranylformiat + Na-Formiat[11 13], sowie Natrium-Uranylpropionat[13] vorgeschlagen worden. Uranylnitrat ist ganz ungeeignet, da Nitration die Kristallisation des Doppelsalzes in empfindlicher Weise stört. Auch Behrens (Mikrochemische Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen, Heft 4, S. 24 (1895) gibt an, daß mit einem aus Uranylnitrat + Natriumnitrat bestehenden Reagens die Kristallbildung sehr langsam erfolgt, und bevorzugt deshalb Uranylnitrat + Natriumformiat oder, als noch besser, Uranylformiat + Natriumformiat. Auch nach unseren Erfahrungen ist Uranylformiat am meisten geeignet.

Uranylformiat ist im Handel nicht erhältlich*, kann aber leicht folgendermaßen hergestellt werden[14]:

Man löst 10 g Uranylnitrat krist. zur Analyse (E. de Haen) in zirka 500 ccm destilliertem Wasser und fällt mit Ammoniak in geringem Ueberschuß. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht und mit heißem Wasser kurz gewaschen. Hierauf gießt man Ameisensäure (doppelt gereinigt, D. A. B. 6, E. de Haen) auf das Filter, löst den Nieder-

---

[11] Behrens-Kley, Organisch-mikrochemische Analyse, 2. Aufl. (1922), S. 314.

[12] Barlot und Brenet, Compt. rend. 174, 114 (1922).

[13] Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., München 1926.

* Ein von E. de Haen bezogenes, als Uranformiat bezeichnetes Präparat, grüngelbe, relativ schwer wasserlösliche Kristalle, war für vorliegenden Zweck nicht geeignet.

[14] Vgl. auch Emich, Mikrochemisches Praktikum, München 1924; Behrens-Kley, l. c. (1).

schlag vollständig auf, fängt das Filtrat in einer Porzellanschale auf und dampft es auf dem Wasserbade zur Trockne. Man erhält ein feinkristallines Pulver von lichtgelber Farbe, das als Ausgangsmaterial zur Herstellung der eigentlichen Reagenslösung dient.

Im einzelnen richtet sich die Zusammensetzung des Reagens und die Ausführung der mikrochemischen Reaktion danach, ob die Essigsäure frei oder in Form eines Salzes vorliegt. In der Literatur herrscht keine Uebereinstimmung darüber, ob die Natriumuranylazetat-Reaktion sowohl zum Nachweis von Azetaten, als auch zum Nachweis von freier Essigsäure geeignet ist. So schreiben Behrens-Kley[11], daß freie Essigsäure die Reaktion völlig verhindert. Nach unseren Untersuchungen ist dies nicht der Fall. Zwar büßt die Reaktion auf freie Essigsäure etwas an Empfindlichkeit ein, immerhin ist jedoch ein Nachweis auf diesem Wege durchaus möglich.

a) Der Nachweis freier Essigsäure mittels Uranylformiat. Als beste Ausführungsform erwies sich folgende: Ein Tropfen der auf Essigsäure zu untersuchenden Flüssigkeit wird auf den Objektträger gebracht, von der einen Seite ein kleines Kriställchen Natriumformiat (doppelt gereinigt, E. de Haen) und von der anderen Seite ein solches von Uranylformiat an den Rand des Tropfens gegeben. Je nach der Essigsäurekonzentration tritt sofort oder spätestens nach einer Minute Kristallbildung ein. Nur die Bildung der bekannten Tetraeder sind beweisend für die Gegenwart von Essigsäure.

b) Der Nachweis der Essigsäure in ihren Salzen mittels Uranylformiat. Die vorstehend beschriebene Ausführungsform der Natriumuranylazetat-Reaktion, die sich bei freier Essigsäure bewährt hatte, versagte hier. Der Nachweis wurde so unsicher, daß wir einen anderen Arbeitsgang wählen mußten. Folgendes Verfahren ergab die besten Resultate: Ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung wird auf dem Objektträger zur Trockne eingedampft. Nach dem völligen Erkalten des Glases fügt man einen Tropfen Uranylformiatlösung hinzu, die sich nach unseren Erfahrungen zweckmäßig folgendermaßen zusammensetzt:

Uranylformiatlösung nach Krüger-Tschirch: 1 g Uranylformiat (siehe oben) wird in 8 ccm Wasser gelöst. Der Lösung setzt man dann 1 ccm Ameisensäure D. A. B. 6 hinzu und filtriert. Das Reagens ist monatelang haltbar und hat sich bei unseren Arbeiten bestens bewährt. In brauner Flasche aufzubewahren!

Um Mißerfolge auszuschließen, wenn kein Natrium im Untersuchungsmaterial zugegen ist, empfiehlt sich auch ein Reagens der folgenden Zusammensetzung:

1 g Uranylformiat, 1 g Natriumformiat, 7 ccm Wasser, 1 ccm 50%ige Ameisensäure. Herstellung und Aufbewahrung wie oben.

Die folgenden Reagentien gaben keine befriedigenden Resultate:

a) 1 g Uranylformiat + 9 ccm Wasser
b) 1 g „ + 1 ccm „ + 1 ccm Ameisensäure (50%ig)
c) 1 g „ + 1 ccm „ + 1 ccm Milchsäure D. A. B. 6.
d) 1 g „ + 1 ccm „ + 1 g Natriumformiat + 3 Tropfen Ameisensäure (50%ig).

Die Lösungen b bis d wurden erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Sowohl die verdünnte Lösung a als auch die konzentrierten Lösungen b bis d bewährten sich nicht. Die damit erzielten Ergebnisse waren unsicher und nicht genügend eindeutig.

2. Empfindlichkeit der Natriumuranylazetat-Reaktion bei reinen Essigsäure- beziehungsweise Natriumazetatlösungen. Ausgehend von Lösungen bekannten Gehaltes an Essigsäure beziehungsweise Natriumazetat (kristallisiert zur Analyse, E. de Haen), wurden eine Reihe von Verdünnungen hergestellt und diese in der oben beschriebenen Weise auf Azetation geprüft.

a) Empfindlichkeit der Natriumuranylazetat-Reaktion bei freier Essigsäure.

1 Tropfen der Lösung enthielt mg Essigsäure	0,5	0,4	0,3
Reaktion	+	nicht mehr sicher nachweisbar	—

Die geringste nach dieser Methode nachweisbare Menge Essigsäure liegt also in reinen Lösungen bei 0,5 mg Essigsäure in Tropfen.

b) Empfindlichkeit der Natriumuranylazetat-Reaktion bei Natriumazetatlösungen.

1 Tropfen der Lösung enthielt mg $C_2H_3O'_2$	0,1	0,09	0,08
Reaktion	+	schwach +	—

Hiernach ist die geringste nachweisbare Menge 0,09 mg $C_2H_3O'_2$ im Tropfen. Bei den höheren Verdünnungen machten wir die Beobachtung, daß die zunächst gebildeten Tetraeder von Natriumuranylazetat

sich bald in der übrigen Lösung wieder auflösten. Es ist demnach zu beachten, daß nach Zufügung des Reagens sofort die Beobachtung vorzunehmen ist. Die Empfindlichkeit der Uranylazetatreaktion ist somit in bezug auf Essigsäure erheblich geringer als in bezug sowohl auf Natrium, wo die Empfindlichkeit nach Behrens (1895) bei 0,8 μg, nach Schoorl[15] sogar bei nur 0,1 μg liegt, als auch in bezug auf Uran, wo Behrens (1895) die Empfindlichkeit zu 0,6 μg angibt. Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß zur Bildung von einer Molekel des Doppelazetates je 1 Atom Na oder U, jedoch 3 Molekeln Essigsäure erforderlich sind; vor allem aber ist die Löslichkeit des Doppelazetates in dem zum Essigsäurenachweis benutzten Uranylformiatreagens erheblich größer als in den zum Natrium- beziehungsweise Urannachweis benutzten Reagentien. Trotzdem übertrifft der mikrochemische Nachweis als Natriumuranylazetat noch die meisten anderen Essigsäurereaktionen an Empfindlichkeit[16].

3. Einfluß anderer Anionen auf den mikrochemischen Nachweis der Essigsäure als Natriumuranylazetat.

a) Der Einfluß anorganischer Ionen. Der Einfluß von SO_4'', Cl' und NO'_3 auf die Natriumuranylazetatreaktion geht aus nachstehenden Tabellen hervor:

1. SO''_4

1 Tropfen der Lösung $C_2H_3O'_2$ enthält mg	1	0,1
1 Tropfen der Lösung SO_4 enthält mg	5	1
Reaktion	deutlich +	deutlich +

2. NO'_3

1 Tropfen der $C_2H_3O'_2$-Lösung enthält mg	1	1	1	0,1	0,1
1 Tropfen der NO'_3-Lösung enthält mg	5	4	3	0,5	0,1
Reaktion	nicht eindeutig	+ jedoch relativ schwer erkennbar	sicher +	—	schwach + Störung jedoch stark merkbar

[15] Zeitschr. f. analyt. Chem. 48 (1909), 593.

[16] D. Krüger und E. Tschirch, Chem.-Ztg., im Druck.

3. Cl'

1 Tropfen der $C_2H_3O'_2$-Lösung enthält mg	1	1	1	0,1	0,1
1 Tropfen der Cl'-Lösung enthält mg	5	4	3	0,3	0,2
Reaktion	nicht eindeutig	nicht eindeutig	Tetraeder deutlich erkennbar	—	+

Danach verhindert, besonders bei sehr kleinen Azetatkonzentrationen, schon ein mäßiger Ueberschuß von Cl' und besonders von NO'_3 die Reaktion, während SO_4'' weniger stört. Liegt daher Azetat im Gemisch mit viel Nitrat oder Chlorid vor, so muß man letztere wenigstens der Hauptmenge nach entfernen. Hier kann man sich nun der relativ leichten Löslichkeit des Natriumazetats in absolutem Alkohol bedienen, um das Azetat auf Kosten von $NaNO_3$ und NaCl anzureichern. 100 g absoluter Alkohol lösen 1,81 g wasserfreies Natriumazetat (Zimmertemperatur)[17]; 0,036 g $NaNO_3$ (25°)[18]; 0,065 g NaCl[18] (18,5). Man dampft also die gemischte Lösung zur Trockne, zieht mit wenig absolutem Alkohol aus und unterwirft den Rückstand des Alkoholauszuges der mikrochemischen Prüfung.

Phosphationen, die mit dem Reagens unlösliches Uranylphosphat bilden, stören hier ebenso wie bei dem Nachweis oder der Bestimmung des Natriums und müssen entfernt werden[19].

b) Der Einfluß der Homologen der Essigsäure. Besonderes Interesse verdient natürlich das Verhalten der nächst höheren Homologen der Essigsäure gegenüber dem Uranylformiatreagens, sowie ihr Einfluß auf die Bildung der Tetraeder des Natriumuranylazetats; Buttersäure und besonders Propionsäure lassen sich ja nicht durch einfache analytische Operationen von der Essigsäure, mit der sie häufig gemeinsam vorkommen, quantitativ trennen.

Behrens[20] gibt an, daß Buttersäure den mikrochemischen Nachweis der Essigsäure als Natriumuranylazetat stört. Emich hat Natriumuranylpropionat zum mikrochemischen Nachweis der Essigsäure vorgeschlagen[21]. Barlot und Brenet[22] untersuchten die Reaktion zwischen den Natriumsalzen der Propionsäure, n- und iso-Buttersäure,

[17] Bödtker, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897), 510.
[18] De Bruyn, Zeitschr. f. physik. Chem. 10 (1892), 783.
[19] Vgl. Blanchetière, Bull. Soc. Chim. France (4), 33, 807 (1923).
[20] Organische mikrochemische Analyse, 2. Aufl., Leipzig 1922.
[21] Lehrbuch der Mikrochmie, 2. Aufl., München 1926.
[22] Compt. rend. 174, 114 (1922).

n-Valeriansäure, gewöhnlicher Valeriansäure, n-Capronsäure, n-Oenanthsäure beziehungsweise Ameisensäure und Uranylnitrat, und erhielten bei n-Butyrat große gezahnte Nadeln, bei Isovaleriansäure sehr kleine Nadeln, bei n-Caproat rechteckige Pyramiden, wobei die Zusammensetzung der Kristalle derjenigen des Natriumuranylazetates entsprach; die Homologen der Essigsäure mit einer ungeraden Anzahl von C-Atomen lieferten dagegen keine kristallisierten Doppelsalze. Verfasser können die Angaben von Barlot und Brenet nicht bestätigen. Daß Uranylnitrat als Reagens auf Essigsäure oder ihre Homologen ungeeignet ist, geht aus den oben mitgeteilten Versuchen über den Einfluß von Nitration auf die Natriumuranylazetatreaktion hervor. Mit dem Uranylformiatreagens liefern sowohl Lösungen von propionsaurem Natrium als auch solche von buttersaurem und valeriansaurem Natrium (das handelsübliche Na-Salz, dessen Anion bekanntlich ein Gemisch von Isovaleriansäure und optisch aktiver Methylaethylessigsäure darstellt) — besonders die beiden letzteren, wenn sie in größeren Mengen vorhanden sind — Niederschläge, die jedoch jeder Charakteristik entbehren. Ihre Gegenwart stört die Azetatreaktion in keiner Weise. Die scharf ausgeprägten Tetraeder des Natriumuranylazetates sind selbst in einem größeren Kristallgemenge leicht und sicher herauszukennen. Für den Analytiker ist dies von größtem Wert, da ja fast alle Azetatreaktionen in diesem Punkte versagen.

Von den anderen, zum mikrochemischen Nachweis der Essigsäure vorgeschlagenen Reaktionen — Nachweis als Silber-, Merkuro-, Cupri- oder Bleiazetat kommt keine an Eindeutigkeit und Zuverlässigkeit der Natriumuranylazetatreaktion auch nur annähernd nahe.

Der Nachweis als Silberazetat. In einer schwach sauren oder neutralen, nicht verdünnten Azetatlösung erzeugt $AgNO_3$ eine Fällung farbloser, perlmutterglänzender Kristalle von Silberazetat. Hauptsächlich findet man sie als Rauten oder langgestreckte Sechsecke ausgebildet, sehr oft zu sternförmigen Gruppen vereinigt. Ist diese Reaktion schon an und für sich nicht sehr charakteristisch, so verliert sie noch mehr an Wert durch die relativ leichte Löslichkeit des Silberazetats. (100 Teile Wasser von 20° lösen 1,04 Teile Silberazetat.)

Trotz dieser erheblichen Löslichkeit wollen Ludwig und Butescu[23] noch 0,06 mg Natriumazetat mikrochemisch am Anschießen von Kristallen an der Oberfläche der Natriumazetatkörnchen erkennen, wenn als Reagens eine gesättigte Lösung von Natriumazetat in

[23] Bull. Societ. di Chim. din România, 2, 32 (1920).

½-n-Silbernitratlösung verwendet wird. — Verfasser müssen den Wert dieser Methode, besonders auch ihre praktischen Anwendungsmöglichkeiten, bezweifeln.

Der Nachweis als Merkuroazetat.

Als Reagens verwendet man eine nicht zu konzentrierte Merkuronitratlösung. Diese bildet mit Azetaten, die sich am besten in fester Form auf dem Objektträger befinden, einen Niederschlag von farblosen Sternchen und Büscheln, die sich aus sehr dünnen Blättchen und Nadeln zusammensetzen. Das Salz kommt in seinen typischen Formen auch in Lösungen freier Essigsäure zustande. Wenngleich diese Reaktion bei weitem nicht die Bedeutung der Natriumuranylazetatreaktion besitzt, so kann sie doch in manchen Fällen zur Bestätigung mit herangezogen werden. Von den vier hier genannten Schwermetallazetaten ist sie jedenfalls die weitaus wichtigste.

Der Nachweis als Cupri- oder Bleiazetat.

Der mikrochemische Nachweis der Essigsäure als Cu(II)- beziehungsweise Pb-Azetat ist für die analytische Praxis so gut wie bedeutungslos. Die Löslichkeit beider Azetate ist so groß, daß Kristallbildung nur in konzentrierten Azetatlösungen eintritt. 1 Teil Cupriazetat löst sich in 13,4, 1 Teil Bleiazetat in 2,5 bis 3 Teilen Wasser. In konzentrierten, schwach sauren Azetatlösungen bringt Cuprinitrat einen blaugrünen, kristallinen Niederschlag hervor, wobei hauptsächlich momokline Prismen neben rautenförmigen Tafeln mit kräftigem Pleochroismus von Blau nach Grün auftreten[24]. Bleiazetat kristallisiert in dicken, momoklinen Prismen mit kurzer, schiefer Zuspitzung.

Zusammenfassend kann man sagen, daß unter den Azetaten, die zum mikrochemischen Nachweis der Essigsäure vorgeschlagen worden sind, dem Natriumuranylazetat bei weitem die größte Bedeutung zukommt. Der mikrochemische Nachweis mittels dieses Salzes übertrifft nicht nur die meisten makroskopischen Methoden zum Essigsäurenachweis an Genauigkeit und Zuverlässigkeit, sondern er ist auch durchaus eindeutig: im Gegensatz zu allen anderen Azetatreaktionen ermöglicht er auch die Unterscheidung der Essigsäure von ihren nächsthöheren Homologen und die Erkennung neben diesen. Man kann somit sagen, daß unter den bekannten Essigsäurereaktionen der mikrochemische Nachweis als Natriumuranylazetat der wichtigste und in vielen Fällen der einzig gangbare Weg sein wird.

---

[24] Vgl. Groth, Chemische Krystallographie, Tl. III, S. 66.

Die Verwendung von Cerdioxyd als Kontaktsubstanz in der Mikroelementaranalyse.

Von Paul Haas und Friedrich Rappaport.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Krankenanstalt „Rudolfstiftung" und aus dem Institut für allgemeine und experimentelle Pathologie der Universität, Wien.)

Schon Julius Bekk[1] hat die Beobachtung, daß CeO_2 die Eigenschaft besitzt, die Oxydation von Gasen und Dämpfen organischer Substanzen katalytisch zu beschleunigen, auf die Elementaranalyse übertragen und in einem mit Cerdioxyd-Asbest beschickten Dennstedt-Rohr Verbrennungen ausgeführt. Dieser CeO_2-Asbest wurde aus Asbest durch Tränken mit konzentrierter Cernitratlösung und Verglühen bereitet.

Bekk fand, daß sich diese Verbrennungsart — bei Anwendung von PbO_2 nach Dennstedt — auch zur Analyse N-haltiger Substanzen eigne. Dabei lassen sich auch schwefelhaltige Substanzen analysieren. Allerdings wird ein Teil des SO_2 von CeO_2-Asbest absorbiert. Ueber diese Schwierigkeit äußert sich Bekk folgendermaßen: „CeO_2 gibt das bei Glühhitze absorbierte SO_2 bei heftigerem Glühen wieder ab. Wenn es aber bei Rotglut mit SO_2 beladen und dann an der Luft heftig geglüht wird, gibt es im O_2-Strom bei geringer Rotglut keine Spur von Schwefel mehr ab. Und da die katalytische Wirkung des CeO_2-Asbestes durch SO_2 kaum beeinträchtigt wird, so ist die Kontaktsubstanz nach Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen durch Ausglühen am Gebläse wieder gebrauchsfertig." Cerdioxyd-Asbest soll auch den Vorteil haben, daß es durch PbO_2 und arsenige Säure nicht vergiftet wird.

Marie Reimer[2] schließt sich der Bekkschen Anordnung an. Sie verwendet eine Cerdioxyd-Asbestschicht von 3 cm und eine CuO-Drahtschicht von 10 cm Länge. (Die 3 cm CeO_2 sollen zur Verbrennung ausreichen. Bei Substanzen, die nur C, H und O enthalten, soll die Verbrennung nur 10 Minuten dauern, bei N-haltigen 20 bis 30 Minuten. Verbrennung halogenhaltiger Körper ist undurchführbar. P. A. Levene und F. W. Bieber[3] vereinigen die Ergebnisse der Methoden von Dennstedt, Bekk und Reimer. Von der komplizierten Füllung ihres Quarzrohres sei hier nur erwähnt, daß als Kontaktschicht eine CeO_2-Asbestschicht von 5 cm Länge dient. Schließlich sind Harry L. Fisher

---

[1] B. 46 (1913), 2574 ff.; Cbl. 1913, II, 2, 1514.

[2] Cbl. 1915, II, 1, 628. (Cit. Journ. Am. Soc. 37, 1636—38.)

[3] Journ. Am. Soc 40 (1918), 460—62.

und A. H. Wright[4] die ersten, die in einer Modifikation der Reimerschen Methode das CeO^2 nicht auf den bröckligen Asbest, sondern auf Bimsstein (von 12 Maschen pro englischen Zoll) verteilen.

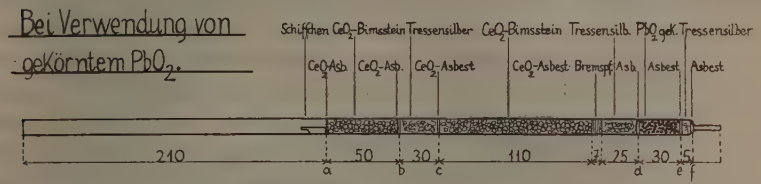
Gestützt auf diese Erfahrungen haben wir das Mikro-Verbrennungsrohr folgendermaßen gefüllt: Das Rohr wird zunächst nach Pregl mit einem Asbestpfropf, einem Bäuschchen Tressensilber, 25 mm gekörntem Bleidioxyd, einem Asbestpfropf, 25 mm Tressensilber und einem Bremspfropf beschickt. Wird Bleidioxydasbest von 40 bis 60 mm Schichtlänge verwendet, so wird dieser Teil der Füllung entsprechend der Preglschen Vorschrift abgeändert. Auf den nun folgenden CeO_2-Asbestpfropf wird staubfrei gesiebter Cerdioxyd-Bimsstein von 110 mm Schichtlänge aufgefüllt, durch einen CeO_2-Asbestpfropf fixiert und 25 bis 30 mm Tressensilber angeschlossen. Schließlich folgt noch ein CeO_2-Asbestpfropf. Die Drahtschutzrolle ist so zu bemessen, daß sie hier oder höchstens einige Millimeter weiter endet. Hierauf folgt eine 30 bis 50 mm lange Cerdioxyd-Bimssteinschicht, die durch einen CeO_2-Asbestpfropf festgehalten wird. Das Schiffchen mit der Substanz wird vorgeschoben, bis es an die Cerdioxyd-Asbestschicht stößt. Nur dann, wenn man eine Flüssigkeit verbrennt, ist ein Abstand freizulassen. Der Cerdioxyd-Asbest beziehungsweise -Bimsstein wird so bereitet, daß in üblicher Weise gereinigter Goochtiegel-Asbest beziehungsweise Bimsstein noch heiß in solcher Menge in konzentrierte Cerammoniumnitrat-, besser Cernitratlösung geschüttet wird, daß die Lösung eben noch aufgesaugt wird. Nun rührt man gut um und dampft zur Trockne ab. Die trockene Masse wird aufgelockert und im Tiegel geglüht, bis die Stickoxyde verschwinden, worauf man das Produkt im Exsikkator auskühlen läßt. Die erhaltenen Präparate sind in der Kälte mattgelb, der Asbest gelbstichig weiß. In der Hitze erscheinen sie goldgelb.

Die Rohrfüllung möge in folgenden Skizzen veranschaulicht werden. (Siehe Abbildung.)

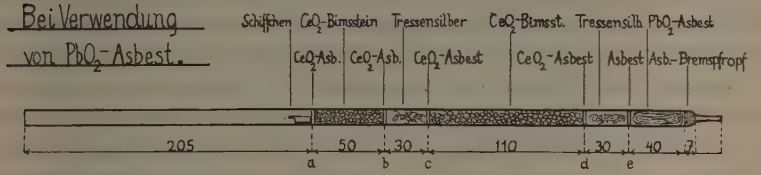
Das gefüllte Rohr muß man vor dem Gebrauch längere Zeit ausglühen. Die eigentliche Verbrennung beginnt damit, daß man je nach Flüchtigkeit der Substanz den Brenner mit der beweglichen Netzrolle bis an den Griff des Schiffchens schiebt oder einen kleinen Zwischenraum läßt. Bei Flüssigkeiten empfiehlt es sich, einen kleinen Spielraum zu lassen. Die Rohrfüllung und die Mariottesche Flasche werden so eingestellt, daß bei 6 cm Wassersäule im Druckregler etwa 11 Blasen pro 10 Sekunden den Blasenzähler passieren. Geht man unter 8 bis 9 Blasen

[4] Am. Soc. 40 (1918), 868—69; Cbl. 1918, II, 555.

pro 10 Sekunden als Anfangsgeschwindigkeit hinab, so können bei flüchtigeren Körpern Rücksublimationen auftreten. Bei Flüssigkeiten und sublimierenden festen Körpern ist es angezeigt, eine zweite bewegliche Rolle mit Brenner zwischen Kautschukstöpsel und erster Rolle anzubringen, wie es schon I. Pollak[5] für die Mikroanalyse leichtflüchtiger ätherischer Oele empfohlen hat. In solchen Fällen läßt man diesen


Bei Verwendung von gekörntem PbO_2.
Schiffchen CeO_2-Bimsstein Tressensilber CeO_2-Bimsstein Tressensilb. PbO_2gek. Tressensilber
CeO_2Asb CeO_2-Asb. CeO_2-Asbest CeO_2-Asbest Bremspf. Asb. Asbest Asbest
210 50 30 110 7 25 30 5
a b c d e f

a,b,c.... : Die Asbestpfropfen sind ca. 2mm dick.


Bei Verwendung von PbO_2-Asbest.
Schiffchen CeO_2-Bimsstein Tressensilber CeO_2-Bimsst. Tressensilb. PbO_2-Asbest
CeO_2Asb. CeO_2-Asb. CeO_2-Asbest CeO_2-Asbest Asbest Asb.-Bremspfropf
205 50 30 110 30 40 7
a b c d e

a,b,c.... : Die Asbestpfropfen sind ca. 2mm dick.

zweiten Brenner im Sauerstoffstrom parallel mit dem ersten so lange vorrücken, bis man den Rand des Verbrennungsgestells erreicht. Dort bleibt der Brenner bis zum Einschalten des Luftstromes stehen. Dann werden beide Brenner zurückgenommen und wieder vorgeschoben. Diesmal rückt man den zweiten Brenner schneller vor und schaltet ihn ab, sobald er das Gestell erreicht hat. In den allermeisten Fällen findet man aber mit einem beweglichen Brenner das Auslangen.

Die Analyse mit Hilfe von Cerdioxyd dauert bei den meisten Körpern 30 bis 40 Minuten, bei leicht verbrennlichen Substanzen entsprechend kürzer. Mit einer Cerdioxydfüllung konnte man 145, beziehungsweise 222 Analysen ausführen, ohne daß die Analysendauer wesentlich verlängert wurde. Davon war eine große Anzahl von Analysen schwefelhaltiger Körper. Die Angabe B e k k s, daß die Füllung von CeO_2-Asbest nach einigen Analysen schwefelhaltiger Körper am Gebläse ausgeglüht werden muß, ließ sich bei Verwendung unserer Versuchs-

[5] Oest. Ch.-Ztg. 30, 26—29; Cbl. (1927), I, 1868.

anordnung und der üblichen Mikroeinwaagen dahin einschränken, daß wir bis zu 40 Analysen schwefelhaltiger Körper hintereinander mit diesem Rohr ausführen konnten; wir haben dementsprechend nach einer Reihe von 51 Analysen die erste Silber- und die kurze Cerdioxyd-Bimssteinschicht ausgewechselt. Nach dieser Umfüllung waren grobe Fehler erst nach der 46. Analyse aufgetreten; eine ganze Reihe korrekter Analysen von schwefelfreien Körpern konnten jedoch mit demselben Rohr ausgeführt werden. Wir glauben, daß diese Methode folgende Vorteile bietet:

Die erste Cerdioxydasbest- und Bimssteinschicht, die aus der festen Drahtnetzrolle 30 bis 50 mm weit hervorragt und nicht vom Langbrenner bestrichen wird, saugt einen mehr oder minder großen Teil der Destillations- und Zersetzungsprodukte auf, die aus dem anstoßenden Schiffchen entweichen. Diese Anteile zersetzen sich allmählich in dieser „Saugschicht", wie wir sie nennen möchten. Dadurch wird erstens die Gefahr einer übergroßen Entwicklung flüchtiger Substanzmengen und dadurch von Rückschlägen des Gasstromes verringert. Zweitens erkennt man den Stand der Verbrennung an der Färbung der Saugschicht. Sie wird zuerst durch Verkohlung der organischen Destillate immer dunkler, später rückt eine hellgelbe Zone in dem Maße vor, wie der bewegliche Brenner weitergeschoben wird. Diese deutliche, leicht überwachbare Verbrennungskontrolle ergänzt die Zählung der Blasenfrequenz in der Mariotteschen Flasche und im Blasenzähler und ist speziell dann sehr willkommen, wenn die Substanz leicht flüchtig, das Schiffchen also bald leer ist.

Dieser Farbwechsel ist z. B. beim Nitrosodimethylanilin besonders schön zu beobachten. Zuerst färbt sich die Saugschicht grün, dann rostbraun durch das NO_2, schließlich tritt Verkohlung ein und die hellgelbe Zone des regenerierten CeO_2-Bimssteins beginnt vorzurücken.

Schließlich wäre die große Sauberkeit der CeO_2-Bimssteinfüllung zu erwähnen, die das Rohr sicher weit mehr schont als das schmelzende $PbCrO_4$.

Experimenteller Teil.

Es wurden zunächst folgende Substanzen zuerst mit der angegebenen Rohrfüllung, dann mit der Pregl'schen Universalfüllung analysiert:

Rohrzucker,
Benzoesäure,
Succinimid,
Acetanilid.

Es folgten einige 30 Leerversuche, um herauszufinden, welche Teile der Füllung besonders hygroskopisch oder schwer ausglühbar wären. Es zeigte sich, daß der Cerdioxyd-Bimsstein besonders ausgiebig ausgeglüht werden muß, vor allem nach mehrtägigen Arbeitspausen. Dieselbe Eigenschaft hatte natürlich das gekörnte PbO_2 zum Unterschied von PbO_2-Asbest. Seither wurde nur der letztere benutzt.

Nach weiteren Acetanilidanalysen folgten:

Nitrosodimethylanilin,	Harnstoff,
Cholesterin,	Diphenylthioharnstoff,
Acenaphten,	Sulfonal,
Anthracen,	Cystin,
Anthrachinon,	Thiophen,
Pyramidon,	Chlornitrotoluol

und noch einige Analysen von Benzoesäure und Succinimid. Alle diese Körper wurden dann mit dem Pregl-Rohr durchanalysiert. Die ersten 49 von den hier behandelten 271 Bestimmungen wurden in einem CeO_2-Bimssteinrohr ausgeführt, mit dem der eine von uns (Rappaport) schon zirka 200 Analysen schwefelfreier Körper ausgeführt hatte, meist solche von schwerverbrennlichen Körpern, z. B. Halogenderivate von Cholesterin usw.

Von da an wurden bis zum Schluß der Reihe zwei Rohre hintereinander benutzt. Die Füllung des ersten dieser beiden Rohre wurde mit folgenden Einschränkungen bis zum Schluß der Analysenreihe beibehalten:

Die PbO_2-Asbestschicht wurde nur einmal (bei Analyse Nr. 129) verlängert, die kurze CeO_2- und Silberwolleschicht einmal (bei Analyse Nr. 194), nach 51 Analysen S-haltiger Körper ausgewechselt und schließlich, nach weiteren 19 Thiophenanalysen, die gesamte Rohrfüllung fast unverändert in ein neues Rohr übergeführt, weil der leere Rohranteil durch das vorkriechende KCl beziehungsweise $KClO_3$ und Glassplitterchen von den Kapillaren undurchsichtig geworden war (bei Analyse Nr. 213).

Es soll nicht verschwiegen werden, daß im Laufe dieser Analysen eine Anzahl von Fehlbestimmungen unterlaufen sind, die wir aber zum Teil auf unzureichende Erfahrung, zum Teil auf unregelmäßigen Gasdruck usw. im strengen Winter 1929 zurückführen können.

Wir wollen einige unserer zahlreichen Beleganalysen in Tabellenform wiedergeben.

Substanz	CeO_2-Bimssteinfüllung: mg Substanz Einwaage	mg CO_2 Auswaage	mg H_2O Auswaage	% C (In Klammern: Abweichung von der Theorie)	% H (In Klammern: Abweichung von der Theorie)	Universalfüllung: mg Substanz Einwaage	mg CO_2 Auswaage	mg H_2O Auswaage	% C (In Klammern: Abweichung von der Theorie)	% H (In Klammern: Abweichung von der Theorie)	Bemerkungen zu beiden Tabellen
Saccharose f. kalorimetr. Zw. (Kahlb.)	5,009	7,772	2,921	42,33 (+0,25)	6,53 (+0,05)	11,467	17,714	6,630	42,14 (+0,06)	6,47 (−0,01)	
Benzoesäure f. kalorimetr. Zw. (Kahlb.)	7,120	17,872	3,143	68,48 (−0,35)	4,94 (−0,01)	8,803	22,276	4,017	69,04 (+0,22)	5,11 (+0,15)	2. bewegl. Brenner
Succinimid	6,796	12,037	3,095	48,32 (−0,15)	5,10 (+0,01)	6,195	11,075	2,842	48,77 (+0,30)	5,13 (+0,04)	
Acetanilid	6,844	17,880	4,085	71,23 (+0,15)	6,68 (−0,03)	6,244	16,258	3,720	71,20 (+0,12)	6,67 (−0,04)	
Nitrosodimethylanilin „Schuchardt“	6,472	15,136	3,854	63,80 (−0,17)	6,66 (−0,05)	6,081	14,321	3,762	64,25 (+0,31)	6,92 (+0,21)	
Cholesterin puriss. „Merck“	6,335	19,464	6,828	83,82 (−0,12)	12,06 (+0,06)	6,287	19,398	6,731	84,17 (+0,23)	11,98 (−0,02)	Feuchte Lappen a. beiden Abs.-Gef.
Acenaphten „Kahlbaum“	6,372	21,878	3,828	93,66 (+0,20)	6,72 (+0,18)	6,833	23,492	4,018	93,81 (+0,35)	6,58 (+0,04)	
Anthracen gereinigt „Kahlbaum“	6,318	21,808	3,300	94,17 (−0,17)	5,85 (+0,19)	6,631	22,983	3,292	94,56 (+0,22)	5,56 (−0,10)	
Anthrachinon „Merck“	6,863	20,365	2,438	80,95 (+0,20)	3,98 (+0,10)	5,770	17,061	2,008	80,67 (−0,08)	3,89 (+0,01)	
Pyramidon „Oest. Heilmittelstelle“	6,299	15,644	4,154	67,76 (+0,26)	7,38 (−0,03)	5,639	14,028	3,645	67,87 (+0,38)	7,23 (−0,18)	2. bewegl. Brenner
Harnstoff „Zur Testanalyse“	4,935	3,640	2,982	20,12 (+0,14)	6,76 (+0,05)	6,510	4,910	3,837	20,58 (+0,60)	6,59 (−0,12)	
Diphenylthioharnstoff „Kahlbaum“	5,614	14,066	2,621	68,35 (−0,03)	5,22 (−0,08)	6,758	16,978	3,216	68,54 (+0,16)	5,32 (+0,02)	
Sulfonal „Oest. Heilmittelstelle“	6,775	9,227	4,277	37,15 (+0,34)	7,06 (−0,01)	6,675	9,064	4,111	37,05 (+0,24)	6,89 (−0,17)	2. Brenner
Cystin „Merck“	4,767	5,162	2,186	Ber. a. Gesamtsubst.: 29,54 (−0,44); Ber. a. organ. Subst.: 29,69 (−0,29)	5,13 (+0,10); 5,16 (+0,13)	6,161	6,649	2,706	Ber. a. Gesamtsubst.: 29,44 (−0,54); Ber. a. organ. Subst.: 29,49 (−0,49)	4,92 (−0,11); 4,92 (−0,11)	Reinigung unmöglich infolge geringer Menge. 2. Brenner
Thiophen „Merck“ synth.	9,622	20,012	4,009	56,74 (−0,35)	4,66 (−0,13)	9,579	20,149	4,244	57,39 (+0,30)	4,96 (+0,17)	2. bewegl. Brenner
Chlornitrotoluol „Schuchardt“	7,955	14,312	2,616	49,08 (+0,10)	3,68 (+0,15)	5,674	10,240	1,755	49,24 (+0,26)	3,46 (−0,07)	2. bewegl. Brenner

Zusammenfassung.

Es wurde in der vorliegenden Arbeit ein Verfahren zur quantitativen Mikrobestimmung des C und H in organischen Substanzen mit Hilfe einer Cerdioxyd-Bimssteinrohrfüllung angegeben. Das Verfahren erlaubt durch die Anwendung einer Cerdioxyd-Bimsstein- und Cerdioxyd-Asbestschicht vor dem Schiffchen den Gang der Verbrennung zu kontrollieren. Diese Schicht dient als Indikator des Verbrennungsverlaufes und verringert die Gefahr des Zurücksteigens der Verbrennungsgase, insbesondere nach Leerdestillation des Schiffchens. Die Verbrennungsdauer gleicht im allgemeinen der von Pregl angegebenen, ist aber unter Umständen kürzer. Das Rohr wird durch die Cerdioxyd-Bimssteinfüllung weit mehr geschont als durch eine CuO-$PbCrO_4$-Füllung und gestattet ein sauberes Arbeiten.

Zum Schlusse sei uns gestattet, Herrn Hofrat Prof. Dr. Ernst Freund für die entgegenkommende Ueberlassung der Arbeitsräume und die Beschaffung der zu dieser Arbeit nötigen Behelfe den besten Dank auszusprechen.

Ueber den mikrochemischen Nachweis von Natrium mittels Zinkuranylazetat.

Von W. P. Malitzky und W. A. Tubakajew.

(Aus dem Chemischen Laboratorium des Odessaer Instituts für wissenschaftlich-gerichtliche Expertise.)

Beim Nachweis von Natrium mittels der allgemein gebräuchlichen mikrochemischen Reaktionen — als Natriumuranylazetat $NaCH_3COO \cdot UO_2 (CH_3COO)_2$, Natriumsilicofluorid Na_2SiF_6, Natriumwismutsulfat $3\,Na_2SO_4 \cdot 2\,Bi_2 (SO_4)_3$, Natriumpyroantimoniat $Na_2H_2Sb_2O_7\,2\,H_2O$. Natriumzerosulfat $Na_2SO_4 \cdot Ce_2 (SO_4)_3 \cdot 2\,H_2O$ — ist das Vorhandensein anderer Kationen besonders zu beachten. So verhindern z. B. Ca und Mg das Auffinden des Na in Gestalt von $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 2\,H_2O$ und Mg-, Be-, Zn-, Cd-Salze verändern in wesentlicher Weise Zusammensetzung und Form der Kristalle, die neben Uranylazetat erhalten werden; ist um das Zweifache mehr K als Na vorhanden, so kann die direkte Bestimmung des Na als $NaCH_3COO \cdot UO_2 (CH_3COO)_2$ ohne vorhergehende Entfernung des K zu negativen Resultaten führen; in Gegenwart von gewissen Kationen erweisen sich die erhaltenen Kristalle nicht genug charakteristisch und spezifisch für das Na und schon das Auffinden dieser Kristalle im Mikroskop und deren genaue Identifizierung ist oft sehr schwierig. Somit sind die Angaben[1] über die Empfindlichkeit der nachstehenden Natriumnachweise lediglich für reine Lösungen von Natriumsalzen gültig:

$NaCH_3COO \cdot UO_2 (CH_3COO)_2$	0,8 bis 0,1 µg (γ);
Na_2SiF_6	0,18 „
$3\,Na_2SO_4 \cdot 2\,Bi_2 (SO_4)_3$	0,04 „
$Na_2SO_4 \cdot Ce_2 (SO_4)_3 \cdot 2\,H_2O$	0,04 „

Im Jahre 1886 wurde von A. Streng[2] vorgeschlagen, an Stelle des von ihm selbst vorher verwendeten Uranylazetates Magnesiumuranylazetat zum Nachweis geringer Na-Mengen zu verwenden. Besagtes Reagens wurde — zwar ohne nennenswerten Erfolg — von einer Reihe von Forschern auch zur quantitativen Na-Bestimmung verwertet. Ersetzte man aber hier Magnesium durch Zink, so ergab sich ein

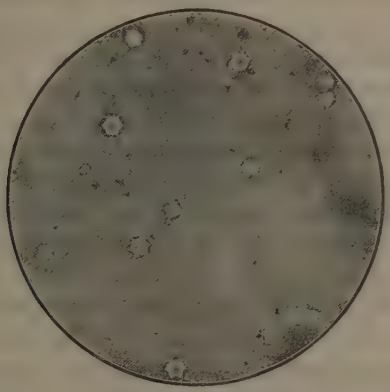
---

[1] Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse, I, 31 (1921); Fr. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 132 (1926).

[2] Ztschr. f. analyt. Chem. 25, 537 (1886).

durchaus brauchbares Reagens zur bequemen Gewichtsbestimmung[3] von Na, sowie zum Nachweis dieses Elementes[4].

Wir haben diese Reaktion mit Zn-Uranylazetat versuchsweise zum mikrochemischen Na-Nachweis verwendet, wobei sich als geeignetste Reagenslösung die nach der Vorschrift von Barber und Kolthoff hergestellte Reagenslösung erwies[5].



Auf dem Objektträger kommen nebeneinander Tröpfchen (0,0002 bis 0,0001 ccm) der zu untersuchenden Lösung, die keine freien Mineralsäuren enthalten darf, sowie des Reagens und werden mit einem Glasfaden oder einer Platinnadel vermischt. Bei Anwesenheit von Natrium bilden sich die Kristalle entweder sofort oder nach kurzem leichten Reiben mit einer Nadel. Betrachtet werden die Kristalle unter dem Mikroskop bei geringer Vergrößerung (80- bis 100fach) ohne Deckglas. Es werden stets schön ausgebildete Kristalle von charakteristischer Gestalt (siehe das Mikrophotogramm) erhalten, deren Zusammensetzung der Formel

---

[3] H. H. Barber and J. M. Kolthoff, The Journ. of the Am. Ch. Soc. 50, 1625 (1928); ebenda, siehe über die Arbeiten hinsichtlich der Na-Bestimmung mittels Magnesiumuranylazetates.

[4] J. M. Kolthoff, Ztschr. f. analyt. Chem. 70, 327 (1927).

[5] Unter Erhitzung werden zwei Lösungen hergestellt:

Lösung A:		Lösung B:	
Uranylazetat	10 g	Zinkazetat	30 g
Essigsäure, 30%ig	6 „	Essigsäure, 30%ig	3 „
Wasser	65 „	Wasser	65 „

Beide Lösungen werden a a miteinander gemischt und 24 Stunden lang stehen gelassen, wonach sie vom Niederschlage, wenn ein solcher sich gebildet hat, abfiltriert werden.

$NaCH_3COO \cdot Zn(CH_3COO)_2 \, 3\,UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 6\,H_2O$ entspricht. Besagte Reaktion erscheint viel empfindlicher als die mit anderen Reagentien und — was das Wichtigste ist — das Vorhandensein anderer Kationen übt keinen wesentlichen Einfluß aus. So haben wir beispielsweise gefunden, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von NH_4, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Fe, Cr, Co, Ni, Mn, Cd, Bi, Cu, Pb, Hg, deren jedes in 20mal größerer Menge als das Na vorliegt, letzteres in einer Menge von 0,01 γ vollkommen deutlich nachweisbar ist. Selbst sehr große Kaliummengen beeinflussen die Empfindlichkeit und Spezifität der Reaktion in keiner Weise; deshalb lassen sich mit besagtem Verfahren sogar bei großem Kaliumüberschuß Spuren von Natrium nachweisen. Sind Phosphate anwesend, so bilden sich stets amorphe Niederschläge. Da aber die Konzentration des zur Verwendung kommenden Reagens groß ist und letzteres infolgedessen stets im Ueberschuß sein wird, so lassen sich in den zu untersuchenden Präparaten die Natriumzinkuranylazetatkristalle unter der amorphen Masse ohne jede Schwierigkeiten auffinden.

Es sei darauf hingewiesen, daß das zur Verwendung kommende Reagens durchaus frei von Na sein muß. Man bediene sich daher entweder einer frisch hergestellten Lösung oder einer solchen, die in einem Quarzgefäße aufbewahrt wird. Es ist ferner der Gebrauch von Quarzobjektträgern wünschenswert; widrigenfalls hat man nachzusehen, ob nicht das Reagens selbst beim Stehenlassen innerhalb eines bestimmten Zeitraumes auf dem Objektträger entsprechende Kristalle abscheidet.

Bei Anwendung von größeren Lösungstropfen läßt sich diese Reaktion auf einem Uhrglas ausführen: die Trübung des Tropfens infolge der Bildung eines Niederschlages dient — bei fehlendem PO_4-Ion — als Zeichen des Na-Vorhandenseins. In dieser Anordnung ist die Reaktion sehr geeignet zum Na-Nachweis durch Tüpfelanalyse.

Sammelreferat:

Das Jod.

Die quantitative Bestimmung von Jod in anorganischem Material auf mikrochemischem Wege.

Von Gulbrand Lunde.

(Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie, Stavanger.)

Die enorme Anschwellung der „Jodliteratur" in den letzten Jahren hat eine Zusammenstellung der angewendeten Methoden immer mehr als wünschenswert erscheinen lassen. Eine kritische Bearbeitung des ganzen vorliegenden Materials ist aber ohne experimentelle Nachprüfung aller Methoden nicht durchführbar. Ich habe mich deshalb darauf beschränkt, alle Methoden, die mir besonders wichtig erscheinen, möglichst genau zu referieren. Kritische Bemerkungen sind nur in solchen Fällen beigefügt, wo ich persönliche Erfahrungen mit der Methode besitze.

Es werden nach Möglichkeit nur Arbeiten besprochen, die wirkliche Neuerungen enthalten, weshalb das Referat keine vollständige Bibliographie aller veröffentlichten Jodbestimmungsverfahren darstellt.

Bei Jodbestimmungen in anorganischem Material können wir folgende Fälle unterscheiden: 1. Wässer (darunter 2. Seewasser), 3. anorganische Salze und 4. Gesteine und Böden.

Wenn wir aber das Jod in diesen zweifellos anorganischen Materialien bestimmen wollen, so müssen wir uns darüber im klaren sein, daß das Jod sehr wohl organisch gebunden sein kann, beziehungsweise an beigemengtem organischem oder organisiertem Material gebunden. Th. v. Fellenberg (Th. v. Fellenberg, Mikrochemie 7 (n. F. 1), 242, 1929) hat im letzten Heft der Mikrochemie über die Bestimmung von Jod in organischem Material referiert. Es wird aber notwendig sein, bei dieser Besprechung auf einige Arbeiten einzugehen, die v. Fellenberg in seinem Referat bereits erwähnt hat.

Das Jod kommt in den obenerwähnten anorganischen Materialien im allgemeinen in so geringen Mengen vor, daß eine „direkte" Bestimmung ohne vorhergehende Anreicherung des Jods nicht möglich ist. Die Jodbestimmung zerfällt dann natürlich in zwei Teile, die Anreicherung und die eigentliche Bestimmung.

Die Anreicherung des Jods gestaltet sich bei den verschiedenen anorganischen Materialien etwas anders, je nachdem man von einer Lösung beziehungsweise von einem wasserlöslichen Material ausgeht, oder aber von einem wasserunlöslichen Material. Wir besprechen zunächst den ersten Fall, nämlich die Bestimmung des Jods in Wässern.

1. Die Anreicherung und Bestimmung des Jods in Wässern.

Die Arbeiten Chatins über die Jodbestimmungsmethode, die er im Jahre 1876 zusammenfassend publiziert hat (A. Chatin, Compt. rend. Acad. Sciences, 82, 128, 1876), sind für die modernen Jodbestimmungsverfahren grundlegend gewesen. Es soll deshalb hier eine kurze Besprechung seines Verfahrens zur Bestimmung des Jods in Wässern folgen (zitiert nach v. Fellenberg):

„Zur Untersuchung eines Fluß- oder Trinkwassers versetzt man dieses mit überschüssigem Kaliumcarbonat, dampft teilweise ein und entfernt die ausgeschiedenen Calcium- und Magnesiumsalze durch Dekantieren. Dann dampft man sorgfältig ein und glüht schwach, um die organische Substanz zu zerstören. Je mehr organische Substanz da ist, desto größer muß der Ueberschuß an Kaliumcarbonat sein. Ist genügend davon angewendet worden, so wird der Rückstand beim nunmehrigen Verreiben mit 90%igem Alkohol teigig durch Aufnahme des im Alkohol enthaltenen Wassers. War der Ueberschuß zu klein, so ist ein Verlust an Jod sicher eingetreten. Der Glührückstand wird mehrmals, in der Regel dreimal, mit Alkohol ausgezogen, die Alkohollösung nach Zusatz derselben Menge destillierten Wassers in einer Platinschale verdampft und wieder schwach geglüht. Der Rückstand darf kaum wahrnehmbar sein, sonst wird er wieder in derselben Weise mit Alkohol ausgezogen. Der Rückstand wird nun in 1 bis 2 Tropfen Wasser gelöst, welche man mit einem Glasstäbchen auf dem Boden der Schale hin und her bewegt, um alles Jodid zu lösen. Dann teilt man die Flüssigkeit mit dem Glasstäbchen in 3 bis 4 Teile, die man auf Porzellanschälchen verteilt. Zu dem einen fügt man Palladiumchlorür, welches mit Jodid schwarzes Palladiumjodid bildet; die drei anderen Tropfen versetzt man mit etwas frisch bereitetem Stärkekleister, setzt zum ersten Salpetersäure, zum zweiten käufliche Schwefelsäure, zum dritten Chlorwasser und, wenn man noch einen vierten Tropfen zur Verfügung hat, Eisenchlorid. Blaufärbung dieser Proben zeigt Jod an."

Von Fellenberg (Ergebn. d. Physiol. 25, 176 bis 363, S. 194 [1926]) hat die Methode von Chatin weitgehend ausgearbeitet. Das

zu untersuchende Wasser wird nach v. Fellenberg in einem geräumigen Kolben aus Jenaer Glas mit Pottaschelösung bis zur starken Rotfärbung des zugesetzten Phenolphtaleins versetzt und auf ein kleines Volumen eingekocht. Es scheidet sich dabei oft Kalk aus, der abfiltriert wird. Die konzentrierte Lösung wird in einer Platinschale nach Zusatz von etwas mehr Pottasche zur Trockne verdampft. Nun wird die Schale so erhitzt, daß sie eben schwach ins Glühen kommt. Hiebei ist besondere Vorsicht am Platz, weil Kaliumjodid bei Rotglut flüchtig ist. Die Extraktion des Jods aus dem Glührückstand erfolgt durch Alkohol. Darin löst sich Alkalijodid, besonders Kaliumjodid verhältnismäßig leicht, viel leichter als die übrigen Salze, welche hier in Betracht kommen. Kaliumcarbonat wird kaum gelöst. Die Alkoholextraktion wird einige Male wiederholt, die Alkoholextrakte zur Trockne verdampft, mit Pottasche geglüht und wieder extrahiert, bis der Abdampfrückstand zum Schluß ganz minimal und kaum wahrnehmbar ist. Dieser Rückstand wird jetzt nach v. Fellenberg, ohne Pottaschezusatz schwach geglüht, in 0,3 ccm Wasser gelöst und in ein Jodausschüttelungsröhrchen, ein oben schräg abgeschliffenes Röhrchen von 5 mm innerem Durchmesser und 80 mm Höhe, übergeführt. In diesem Röhrchen wird das Jod kolorimetrisch bestimmt, worüber weiter unten die Rede sein wird.

Lunde, Cloß und Böe (Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 272 [1929]) haben die Methode v. Fellenbergs einer genauen Prüfung unterworfen und genaue Vorschriften, besonders für das Erhitzen, gegeben. Sie haben ferner gezeigt, daß es nicht statthaft ist, das sich beim Eindampfen des Wassers ausscheidende Calciumcarbonat abzufiltrieren und zu vernachlässigen. Bei kalkreichen Substanzen gelangt, wenn man nach der v. Fellenbergschen Vorschrift arbeitet, mitunter nur ein Fünftel bis ein Sechstel des Gesamtjods zur Bestimmung. Nach Lunde, Cloß und Böe liegt das Jod in solchen Fällen nach der Veraschung in alkoholunlöslicher Form vor und entzieht sich dadurch der Bestimmung. In diesen Fällen wird nochmals in Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit wieder alkalisch gemacht, ehe sie wieder eingedampft, geglüht und mit Alkohol extrahiert wird. Lunde, Cloß und Böe geben auch ein anderes Verfahren an, nach welchen man nach der ersten Verbrennung Wasser zusetzt, auf dem Wasserbade erwärmt und das ungelöste Calciumcarbonat heiß filtriert und mit heißem Wasser auswäscht (im Gegensatz zu v. Fellenberg, der kalt filtriert). Es bleibt dann nur ein unbeträchtlicher Teil des Jods auf dem Filter zurückgehalten. Der ungelöste Kalk wird mit Säure vom Filter

gelöst, wieder ausgefüllt und abfiltriert oder aber nur noch einmal mit Pottasche verbrannt. Die Autoren nehmen an, daß das Jod in diesen Fällen als schwerlösliches Calciumjodat vorliegt, welches entweder von vorneherein vorhanden war oder sich während der Verbrennung gebildet hatte. Karl Cloß (Pregl-Festschrift) hat gefunden, daß diejenigen Proben, bei denen sich am meisten Jod der Bestimmung entzog, vor der Verbrennung beim Ansäuern aus Kaliumjodid Jod in Freiheit setzten. Lunde, Cloß und Böe weisen ferner darauf hin, daß die Trinkwässer der Kropfgegenden meistens kalkreich sind, und die bisher ausgeführten Jodbestimmungen in diesen Wässern deshalb vielleicht nicht sehr zuverlässig. Eigentümlich ist ja auch die Angabe von Chatin, daß die harten Wässer ihr Jod schnell verlieren. Es ist aber schwer verständlich, wie diese alkalischen Lösungen das Jod schneller verlieren sollen als andere weiche Wässer. Die Autoren nehmen deshalb an, daß das Jod in diesen Fällen den Analytikern entgangen sein könnte. Der Referent ist der Ansicht, daß dieser Frage nicht genügend Beachtung geschenkt werden kann.

Hercus, Benson und Carter (C. E. Hercus, W. N. Benson und C. L. Carter, The Journ. of Hygiene, **24**, 333, 1925) kochen zehn Liter Wasser ein, nachdem sie Natriumcarbonat zugesetzt haben. Wenn das Flüssigkeitsvolumen nur noch 300 ccm beträgt, werden die ausgeschiedenen Carbonate abfiltriert. Diese werden mit geringen Mengen destillierten Wassers gewaschen und zum Filtrat gegeben. (Der Referent hat keine Angabe darüber gefunden, daß die Carbonate mit heißem Wasser gewaschen wurden.) Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, wiederholt mit 85%igem Alkohol extrahiert, wieder zur Trockne verdampft und wieder mit Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung wird jetzt zur Trockne verdampft und bei dunkler Rotglut erhitzt. (Da der erste Eindampfrückstand des Filtrates vor der Alkoholextraktion nicht geglüht wurde, so können hier alkoholunlösliche Jodverbindungen, organische oder anorganische, der Bestimmung entgehen!) Nach dem Glühen in der Platinschale lösen die Autoren den Rückstand in 20 ccm Wasser und säuern mit 10%iger Salpetersäure an. Dann geben sie 1 ccm Schwefelkohlenstoff zu, einen Tropfen Nitritschwefelsäure und schütteln zwei Minuten. Die Farbe der Lösung wird mit der einer ähnlich behandelten Standardlösung verglichen und das Jod schließlich mit N/1270-Thiosulfat titriert.

Bei Seewasser wurde genau so vorgegangen und die Salze, die von Zeit zu Zeit auskristallisieren, wurden heiß abfiltriert, gewaschen und

entfernt, bis die letzte Extraktion mit 85%igem Alkohol ein jodfreies Residuum gab.

C. Newcomb (R. McCarrisson, C. Newcomb, B. Viswanath und R. V. Norris, The Indian Journ. med. Res. 15, 211, 1927) fand, daß das Jod in Wasserkonzentraten nicht direkt in Freiheit gesetzt werden konnte. Er hat vielmehr die folgende Methode angewendet: Zu 50 bis 100 ccm des Wasserkonzentrates wurden 10 ccm Kaliumcarbonatlösung gesetzt und die Mischung eingeengt. Während des Eindampfens wurde 20 g jodfreier Sand zugesetzt, die Masse zur Trockne verdampft und in einem Apparat 30 Minuten bei konstanter Temperatur (etwas über 400°) erhitzt. Dabei hofft er, daß die organische Substanz vernichtet und das Jod in Jodid oder möglicherweise auch in Jodat übergeführt wird. Nach dem Erhitzen wird erkalten gelassen und mit siedendem Wasser extrahiert, bis die Extrakte farblos sind. Diese Extrakte sind bei Wässern meistens gleich farblos. Newcomb verwendet aber dieses Verfahren auch bei Böden, und bei diesen sind die ersten Extrakte recht dunkelbraun. Die Extrakte werden dann auf einem Wasserbad eingeengt, bis zu 100 bis 150 ccm, und mit 5 bis 10 g Tierkohle entfärbt. Obwohl Newcomb aus einigen wenigen Versuchen (l. c., S. 216) den Schluß zieht, daß Kaliumjodid von Tierkohle nur in saurem, nicht aber in alkalischem Medium adsorbiert wird, scheint es dem Referenten doch gewagt, eine Entfärbung mit Tierkohle vorzunehmen. Im Original findet sich keine Angabe darüber, ob diese Tierkohle weiter untersucht wurde. Mit der Möglichkeit einer Adsorption von Jodverbindungen (außer Kaliumjodid) muß selbstverständlich gerechnet werden. — Das Filtrat wird jetzt auf einem Sandbad erhitzt und in 3 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 5-N-Schwefelsäure angesäuert (gegen Lackmus), vom entstehenden Niederschlag abfiltriert und in einen Scheidetrichter übergeführt. Der Autor gibt an, daß dieser Extrakt gelb bis braungelb ist. Er enthält mit anderen Worten viel organische Substanz. Das zeigt, daß die vorhergehenden Verbrennungen nicht vollständig waren, was nach Lunde, Cloß und Böe (l. c.) sehr leicht zu falschen Resultaten führen kann. Zu diesem gelben Extrakt wird jetzt 1 ccm N/10 arsenige Säure gegeben und eine halbe Stunde einwirken gelassen. Das Jod wird jetzt mit Nitrit in Freiheit gesetzt und in 2 ccm Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Die Bestimmung des Jods erfolgt durch Vergleich mit einer Lösung von bekannter Stärke. Bei der Untersuchung von Wässern hat der Autor eine bekannte Jodmenge zugesetzt. Die gefundene Gesamtjodmenge war aber stets geringer, als theoretisch erwartet werden sollte.

B. Viswanath (R. McCarrisson, C. Newcomb, B. Vis-

wanath und R. V. Norris, The Indian Journ. med. Res. 15, 223, 1927) untersucht Wasserkonzentrate, indem er 50 g Trockenrückstand in einem Nickeltiegel mit 8%igem, mit Alkohol gereinigtem Natriumhydroxyd sättigt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Diese Masse wurde in einem Nickeltiegel bei etwa 400° verbrannt, dann wurde mit heißem Wasser extrahiert. Nach seinen Angaben waren diese Extrakte oft tiefbraun. Der Extrakt wurde deshalb eingedampft und wieder erhitzt. Dieser Rückstand wird jetzt mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure neutralisiert, das Jod mit Nitrit in Freiheit gesetzt und mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Die Titration erfolgt wie bei Hercus, Benson und Carter (l. c.).

Bei den oben beschriebenen Verfahren wurde die organische Substanz derart zerstört, daß der alkalische Eindampfrückstand (oder ein Teil davon) bei freiem Luftzutritt erhitzt wurde. Dabei sind aber die Gefahren der Ueberhitzung, besonders in den Händen von weniger Geübten, sehr groß.

J. F. McClendon (J. F. McClendon, Physiol. Rev. 7, 189 bis 258, S. 246, 1927) erhitzt deshalb in einem geschlossenen Apparat. Die Verbrennungsgase werden durch Kaliumhydroxyd geleitet. Bei Untersuchung von Trinkwässern filtriert McClendon (J. F. McClendon, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1093, 1928) die beim Eindampfen ausfallenden Erdalkalien ab. Es sollen nur 2% des Jods bei der Konzentrierung von 100 Liter Wasser zu einem Liter bei dieser Filtration verlorengehen. Das alkalische Residuum wird im geschlossenen Apparat verbrannt. Die Rauchgase werden in einem sogenannten Cottrell-Präzipitator aufgefangen. Ueber Einzelheiten des Verfahrens ist im Original nachzulesen (J. F. McClendon und Roe E. Remington, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 394, 1929).

J. Schwaibold verbrennt ebenfalls im geschlossenen Rohr (J. Schwaibold, Chemiker-Zeitung 53, 22, 1929). Von Fellenberg verwendet auch neuerdings eine Veraschung im Quarzrohr (vgl. J. Beck, bei W. Gauß und R. Grießbach: Jodfrage und Landwirtschaft, Sonderdruck aus der Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung, Abt. A, 13, Heft 6, 103, 1929). Von Fellenbergs neue Methode besteht darin, daß die Substanz nach Verschwelung, wie sie auch sonst üblich ist, in ein Eisenschiffchen übergeführt und in einem Quarzrohr bei langsamem Luft- beziehungsweise Sauerstoffstrom verascht wird. Vorgelegte Pottaschelösung nimmt etwa flüchtig gehendes Jod auf. Der Aschenrückstand im Eisenschiffchen wird mit Wasser ausgewaschen und, wenn organische Bestandteile noch vorhanden sind, im Rohr nochmals erhitzt. Die Filtrate

und die vorgelegte Pottasche werden vereinigt, eingedampft und in üblicher Weise weiterbehandelt.

Genauere Angaben über die Verbrennung im geschlossenen Apparat hat bereits v. Fellenberg in seinem Referat gegeben (Th. v. Fellenberg, Mikrochemie 7 [N. F. 1], 242, 1929). Ueber die Verbrennung der organischen Substanz nach J. F. Reith (J. F. Reith, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 48, 254, 1929) hat v. Fellenberg ebenfalls berichtet. Später hat Reith noch genauere Angaben gegeben (J. F. Reith, De Micro-Jodiumbepaling in Natuurlijke Grondstoffen, Diss. Utrecht 1929). R. V. Norris (R. McCarrisson, C. Newcomb, B. Viswanath und R. V. Norris, The Indian Journ. med. Res. 15, 226, 1927; R. V. Norris, Journ. Indian Inst. Science, A. 11. 1928, 75) erhitzt ebenfalls in einem geschlossenen Apparat in einem Nickelschiffchen im Quarzrohr und mit gekühlter Vorlage.

Die Methode von McClendon (l. c.), nach welcher 100 Liter Wasser eingedampft und das Residuum in einem Quarzrohr im Sauerstoffstrom verbrannt wird, wurde von Daniels (F. E. Daniels, Journ. Amer. Water Works Assoc. 16, 227, 1926) modifiziert. Er konzentriert 100 Liter Wasser nach Zusatz von Natriumcarbonat bis zu etwa 400 ccm, filtriert und konzentriert wieder zu etwa 100 ccm. Jetzt wird nochmals filtriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. (Daß es unzulässig ist, den Filterrückstand zu vernachlässigen, wurde bereits oben erwähnt.) Das trockene Pulver wird jetzt in einem Nickelschiff in einem Pyrex-Verbrennungsrohr unter Durchleiten von Sauerstoff erhitzt und die Gase in N/10 Natronlauge eingeleitet. Die Salze sollen dabei nicht zum Schmelzen kommen. Nachdem die organische Substanz verbrannt ist, werden die Salze herausgenommen, gepulvert, mit der Vorlage gemischt, getrocknet, im Verbrennungsrohr wieder geglüht, mit einer neuen Portion Natronlauge als Vorlage. Jetzt wird mit Schwefelsäure bis zu $p_H = 6{,}6$ neutralisiert und zu 20 ccm konzentriert. Die auskristallisierten Salze werden abfiltriert und entfernt. Jetzt wird in einem Scheidetrichter mit Schwefelsäure bis zu $p_H = 3$ weiter angesäuert, ein Tropfen N/10 Arsenik zugesetzt und eine halbe Stunde stehen gelassen. Das Jod wird mit Nitritschwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Die Jodbestimmung erfolgt kolorimetrisch.

Neuerdings hält McClendon (J. F. McClendon, Proceed. Soc. Exptl. Biol. Med. 24, 389, 1927) die Verbrennung der geringen Mengen organischer Substanz in dem Salzrückstand im geschlossenen Apparat für überflüssig. Die Verbrennung kann nach McClendon ohne Jodverluste auch in einer offenen Schale erfolgen.

P. A. Meerburg (P. A. Meerburg, Ztschr. Physikal. Chem. **130**, 105, 1927) modifizierte die Methode v. Fellenbergs. Er extrahiert den Trockenrückstand des zu untersuchenden Wassers vor dem Glühen einige Male mit Alkohol. Dann wird die Salzmasse geglüht und mit Alkohol extrahiert. Die beiden Alkoholextrakte werden jetzt zusammen mit Kaliumcarbonat zur Trockne verdampft und erhitzt. Diese Modifikation bietet einen gewissen Schutz gegen Glühverluste, ist aber nach Reith (J. F. Reith, Diss. Utrecht 1929, l. c.) als übertrieben vorsichtig zu bezeichnen. Lunde und Mitarbeiter haben bei der Untersuchung von Materialien mit viel organischer Substanz stets eine Alkoholextraktion vor der ersten Verbrennung ausgeführt (G. Lunde, K. Cloß, H. Haaland und S. O. Madsen, Aarsberetn. vedk. Norges Fiskerier, 1928, Nr. 4).

Reith (J. F. Reith, Diss. Utrecht, 1929, l. c., S. 118) hat die Fellenbergsche Methode zur Bestimmung des Jods in Wässern etwas vereinfacht. Man bringt 0,5, höchstens 3 Liter Wasser in einen Rundkolben und dampft unter Pottaschezusatz ein. Bei einem Volumen von 50 ccm wird filtriert und das Filtrat unter Zusatz von Kaliumnitrat in einer Platinschale zur Trockne verdampft und langsam erhitzt, bis die organischen Stoffe zerstört sind. Der Salzrückstand wird im Wasser aufgelöst, nochmals getrocknet und geglüht. Der weiße Salzrest wird viermal mit Alkohol ausgewaschen und die alkoholischen Extrakte eingedampft. Der Eindampfrückstand der Alkohollösung wird jetzt in Wasser gelöst und kann direkt titriert werden. Ueber die Titration geringer Jodmengen wird in einem späteren Abschnitt die Rede sein.

Von anderen Methoden zur Bestimmung des Jods in Wässern sei hier die von Eldridge (Eldridge, Amer. Journ. Public Health **14**, 9, 1924) erwähnt, nach welcher die organischen Stoffe in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert werden. Nach dem Ansäuern wird das Jod mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und kolorimetrisch bestimmt. Eldridge geht bei seinen Untersuchungen von 50 Liter Wasser aus. Die geringste bestimmbare Jodmenge nach seiner Methode ist 50 γ.

Drawe (Drawe, Chemiker-Zeitung **52**, 122, 1928) hat vorgeschlagen, die Jodide als Silberjodid niederzuschlagen. Die Unbrauchbarkeit einer derartigen Methode braucht wohl nicht mehr präzisiert zu werden. Sie wurde auch von mehreren Seiten angegriffen (Schröder, Chem.-Zeitung **52**, 440, 1928; J. F. Reith, ebendaselbst; Blumenstein, ebendaselbst).

2. Die Bestimmung des Jods im Meerwasser.

Die älteren Methoden zur Bestimmung des Jods im Meerwasser werden hier nicht beschrieben. Sie sind zum größten Teil alle veraltet. Winkler (L. W. Winkler, Ztschr. angew. Chem. **26**, 205, 1916) bestimmte den Jodgehalt im Meerwasser, indem er einen Liter Seewasser in einem Scheidetrichter mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm N/100-Arsenik versetzte, um das Jodat zu reduzieren. Statt Arsenik kann auch 0,5 ccm N/10 schwefelige Säure verwendet werden. 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 5 ccm einer 1%igen Natriumnitritlösung werden zugesetzt und der Scheidetrichter geschüttelt. Die Extraktion wird zweimal wiederholt. Die Tetrachlorkohlenstoff-Extrakte werden alle nacheinander in einem 100-ccm-Scheidetrichter mit denselben 10 ccm Wasser, dem 5 Tropfen einer 0,1%igen Schwefeligsäurelösung zugesetzt war, ausgeschüttelt. Das Jod wird dabei zu Jodid reduziert, und da Jodid in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich ist, kann es mit Wasser ausgeschüttelt werden. Dieser Wasserextrakt wird nun mit 5 Tropfen Nitrit und 10 Tropfen einer 10%igen Schwefelsäurelösung versetzt und dreimal mit 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Diese drei Extrakte werden jetzt wieder nacheinander in einem 10-ccm-Scheidetrichter mit 1 ccm Wasser, dem 2 Tropfen schwefelige Säure zugesetzt war, geschüttelt. Der Wasserextrakt wird nun wieder mit 2 Tropfen Nitrit und 5 Tropfen Schwefelsäure versetzt und mit 0,25 ccm Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Das Jod färbt nun den Tetrachlorkohlenstoff kräftig rosenrot und der Jodgehalt wird kolorimetrisch durch Vergleich mit bekannten Jodmengen ermittelt. Man erhält nach Winkler auf diese Weise das „Gesamtjod", richtiger Jodid- und Jodat-Jod. Das Jodidjod allein wird nach Winkler nach demselben Verfahren ermittelt, nur fällt die erste Reduktion mit Arsenik bei Gegenwart von Salzsäure fort. Nach der Winklerschen Methode wird selbstverständlich nur das anorganisch gebundene Jod gefunden. Organisch gebundenes Jod, das mit den angewandten Reagenzien nicht reagiert, sowie auch das an organisiertes Material gebundene Jod, werden nach dieser Methode nicht erfaßt. Winkler glüht freilich den Trockenrückstand von 1 Liter Wasser mit Natriumhydroxyd und findet dabei kein organisch gebundenes Jod. Wahrscheinlich ist das Jod beim Glühen verlorengegangen. Die Methode von Winkler ist auch von Cameron verwendet worden (A. T. Cameron, Contrib. to the Canad. Biol., being Studies from the Biolog. Station of Canada 1922, Nr. 5).

Nach Meerburg (l. c.) soll das Jod, nachdem es nach der Winklerschen Methode in Freiheit gesetzt worden ist, mit den im

Meerwasser vorhandenen organischen Stoffen reagieren können, bevor es vom Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen wird. Lunde, Cloß und Böe (Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929, S. 289) können sich der Auffassung von Meerburg nicht anschließen. Nach Karl Cloß (Karl Cloß, Diss. München 1929, unveröff.) kann sich dagegen bei der Oxydation mit Nitrit bei Gegenwart von Chloriden, Chlorjod-Chlorwasserstoffsäure bilden, H (JCl_2), die vom Chloroform beziehungsweise vom Tetrachlorkohlenstoff nicht aufgenommen wird.

Th. v. Fellenberg reduziert zuerst die Meerwasserprobe mit Natriumbisulfit und Schwefelsäure (Biochem. Ztschr. 139, 412, 1923). Er verfährt bei Salzmutterlaugen dabei ähnlich wie Winkler: 50 ccm Mutterlauge wurden nach Zusatz von etwas Nitrit und Schwefelsäure dreimal mit je 2,5 ccm über Pottasche destilliertem Chloroform ausgeschüttelt. Man goß das Chloroform in einen kleinen Scheidetrichter, wodurch es von den letzten Tröpfchen Mutterlauge befreit wurde, schüttelte es mit ein wenig verdünnter Pottaschelösung zur Aufnahme des Jods, dampfte die Lösung ein, glühte sie schwach, löste sie wieder in Wasser und titrierte nach Winkler. Das Verfahren ist aber nach v. Fellenberg nur bei etwas größeren Jodmengen zu gebrauchen. Bei kleinen Jodgehalten liefert es zu niedrige Werte.

Reith (J. F. Reith, Diss. Utrecht 1929, S. 120) weist darauf hin, daß nach der Methode Winklers stets größere Jodmengen in Meerwasser gefunden werden, als nach der gewöhnlichen Konzentrationsmethode v. Fellenbergs. Er führt das auf den störenden Einfluß des beim letzteren Verfahren mit dem Jod zusammen angereicherten Broms zurück. Er gibt für die Bestimmung des Jods im Meerwasser die folgende Vorschrift: Man fügt zu einem halben Liter durch Watte filtriertes Meerwasser 100 mg Natriumbisulfit und 5 ccm jodfreie 4 N-Salzsäure, um das Jodat zu reduzieren. Jetzt wird mit 10 ccm konzentrierter Pottaschelösung alkalisch gemacht und gekocht. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit pottaschehaltigem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird eingekocht, bis das Kochsalz anfängt, sich auszuscheiden. Das Volumen ist dann etwa 40 ccm. 100 ccm 95%iger Alkohol wird zu der noch warmen Flüssigkeit gegeben und alles wird unter Schütteln zu 0° abgekühlt. Das ausgeschiedene Kochsalz wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad eingedampft und nach Zusatz von etwas Pottasche mit Alkohol nach dem v. Fellenbergschen Verfahren extrahiert und die Extrakte in einer großen Platinschale übergossen. Die Bestimmung des Jods geschieht nach Reith durch ein be-

sonderes Titrationsverfahren das später beschrieben wird. Nach dieser Methode werden die im Alkohol unlöslichen, jodhaltigen, organischen Stoffe vernachlässigt. Die abfiltrierten Salze können zwar nach dem ersten Ausziehen mit Alkohol geglüht werden. Jodid bei Gegenwart von viel Chlorid zu glühen, ist aber nach v. Fellenberg sehr gefährlich (Th. v. Fellenberg, Biochem. Ztschr. 152, 116, 1924).

3. Die Bestimmung des Jods in anorganischen Salzen.

Besonders wichtig ist die Bestimmung kleiner Jodmengen im Kochsalz. Diese Aufgabe ist der Bestimmung von Jod im Meerwasser, das ja hauptsächlich Kochsalz enthält, sehr ähnlich.

Eggenberger (H. Eggenberger, Handb. der inneren Sekretion, Bd. 3, 1928, 807 bis 808) hat ein einfaches Verfahren zur ungefähren Bestimmung des Jodgehaltes vom jodierten Kochsalz angegeben. Sein Reagens besteht aus 10 ccm 0,5- bis 1%iger wasserlöslicher Stärke, 2 Tropfen 25%iger Schwefelsäure und 4 Tropfen 0,5%iger Kaliumcarbonatlösung. Das Reagens wird frisch hergestellt und es zeigt auf dem jodierten Salz eine sofortige Blaufärbung. Nach seinen Angaben liegt die untere Grenze der Reaktion bei 10 bis 20 γ Jod in 10 g Salz. Durch die Intensität der Blaufärbung vermag er bei einem Jodgehalt von bis zu 100 γ Jod hinauf die Jodmenge in 10 g Kochsalz mit einer Genauigkeit von 10 bis 20 γ Jod zu schätzen. Bei größeren Jodmengen ist die Methode nicht anwendbar.

Von Fellenberg hat ein Verfahren zur Bestimmung des Jods in etwas jodreicheren Salzen auf der Methode von Winkler aufgebaut (L. W. Winkler, Ztschr. angew. Chem. 28, 469, 1925). Winkler dampft die Salzlösung auf etwa ein Zehntel ein, oxydiert das Jodion in saurer Lösung mit Chlor zu Jodat und kocht das überschüssige Chlor und eventuell in Freiheit gesetzte Brom fort. Jetzt wird überschüssiges Kaliumjodid zugesetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

Wegen der großen Wichtigkeit der Jodbestimmung im jodierten Kochsalz soll hier die v. Fellenbergsche Methode beschrieben werden (Th. v. Fellenberg, Biochem. Ztschr. 139, 385, 1923): 100 g des gut gemischten Salzes werden in einem 500-ccm-Kolben in kaltem, destilliertem Wasser gelöst. Man füllt zur Marke auf und filtriert vollständig klar. Dazu müssen die ersten Anteile des Filtrats noch ein- bis zweimal durch dasselbe Filter gegossen werden. Je 200 ccm der Lösung, entsprechend 40 g Salz, werden in einem Erlenmeyerkolben mit 2 ccm N-Salzsäure und mit 2 bis 3 ccm frischem Chlorwasser ver-

setzt. Die Gegenwart von überschüssigem Chlor erkennt man daran, daß ein Tropfen zugesetzte Methylorangelösung sofort entfärbt wird. Man fügt einige kleine Bruchstücke Calcit hinzu, um den Siedeverzug zu vermeiden, und kocht so lange, bis die Lösung eben anfängt, Salz auszuscheiden. Dann ist sicher alles überschüssige Chlor entfernt. Winkler prüft auf die Abwesenheit von Chlor durch Zusatz eines Tropfens Methylorangelösung. Bei unseren minimalen Mengen vermeidet man das besser, da der Farbenumschlag bei der Titration dadurch etwas erschwert wird. Man kühlt nun ab, setzt 1,5 ccm konzentrierte, etwa 85%ige Phosphorsäure und etwa 0,2 g festes Kaliumjodid hinzu und titriert sofort unter Zusatz von Stärkelösung mit N/100-Thiosulfatlösung bis zur vollständigen Farblosigkeit (verglichen mit destilliertem Wasser).

Dunn (Dunn, Analyst 53, 211, 1928) hat eine ähnliche Methode zur direkten Titration des Jods im jodierten Kochsalz beschrieben. L. W. Winkler (L. W. Winkler, Pharmaz. Zentralhalle, 64, 511, 1923) extrahiert das Jodid direkt aus dem trockenen Salz mit absolutem Alkohol.

Bei der Bestimmung des Jods im gewöhnlichen, nicht jodierten Kochsalz verfährt v. Fellenberg nach dem gewöhnlichen Konzentrationsverfahren folgendermaßen (Th. v. Fellenberg, Biochem. Ztschr. 139, 403, 1923; Ergebn. der Physiol. 25, 200, 1926): 100 g Salz werden in einem 500 ccm fassenden Kolben aus Jenaer Glas in etwa 270 ccm Wasser gelöst unter Zusatz einer kleinen Messerspitze Bisulfit. Die Lösung wird mit Salzsäure angesäuert. Durch die schweflige Säure wird eventuell vorhandenes Jodat zu Jodid beziehungsweise Jodwasserstoffsäure reduziert. Nach einigen Minuten macht man mit Pottasche gegen Phenolphtalein alkalisch und dampft unter beständigem Umschwenken über freier Flamme bis zum feuchten Kristallbrei ein. Man kühlt nun ab, setzt etwa 100 ccm Alkohol von 95% zu, gießt den Brei auf eine Nutsche, saugt gut ab und wäscht mit Alkohol nach. Die Lösung wird nochmals filtriert, da beim Auswaschen noch Salz ausgeschieden worden ist. Dann destilliert man den Alkohol ab, erhitzt den Rückstand über freier Flamme unter Umschwenken wieder zum Kristallbrei ein und setzt einige Kubikzentimeter Alkohol und so viel Pottasche zu, daß sie sich mit dem Salz zusammen als Brei abscheidet, so daß der Alkohol abgegossen werden kann. Man gießt ihn in eine Platinschale, wäscht den Salzbrei mit Alkohol nach, dampft die alkoholische Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser zur Trockne, verreibt den Rückstand mit Pottaschelösung und zieht ihn nochmals mit Alkohol

aus. Nun dampft man die Lösung mit einigen Tropfen Pottaschelösung ein und geht weiter vor, wie bei Wasser.

Reith untersuchte die Extraktion des Jods aus dem Kochsalz mit Alkohol (J. F. Reith, Diss. Utrecht 1929, S. 111) und kommt zu dem Schluß, daß mindestens vier Extraktionen nötig sind, um das Jod quantitativ aus dem Salz zu entfernen. Ueber die Wirksamkeit der alkoholischen Extraktion von Jod aus alkalischen Salzgemischen vergleiche man Lunde und v. Fellenberg (G. Lunde und Th. v. Fellenberg, Ztschr. anorg. allg. Chem. 165, 231, 1927). Reith (l. c.) kommt nach einer Prüfung der verschiedenen bekannten Methoden zu dem Schluß, daß nur die v. Fellenbergsche Methode für genauere Bestimmungen brauchbar ist. Bei größeren Salzmengen empfiehlt er, zwischen der dritten und vierten Extraktion mit Alkohol die Salzmasse aufzulösen und wieder einzudampfen, damit auch eingeschlossenes Jodid dem Alkohol zugänglich wird.

Reith untersuchte auch die Flüchtigkeit von Kaliumjodid bei Gegenwart von Kaliumcarbonat. Beim Erhitzen von 20 γ Jod als Jodkali und 10 mg Kaliumcarbonat fünf Minuten ein wenig über 300° geht bereits 5% des Jods verloren. Bei 470° beträgt der Verlust 30%. Reith erhitzt deshalb den letzten Salzrückstand nie ohne Zusatz von Kaliumcarbonat. 20 γ Jodion und 250 mg Kaliumcarbonat konnten ohne Jodverluste eine halbe Stunde lang auf 470° erhitzt werden.

C. Newcomb (R. McCarrisson, C. Newcomb, B. Viswanath und R. V. Norris, l. c., S. 220) hat seine bereits vorne erwähnte Methode für die Jodbestimmung im Salz folgendermaßen abgeändert: 10 g Salz werden in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert. Die Lösung wird filtriert und auf 60 ccm ergänzt, 10 ccm N/10-Arsenik werden zugesetzt und eine halbe Stunde stehen gelassen. Das Jod wird dann mit Nitrit in Freiheit gesetzt und mit 1 oder 2 ccm Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Diese Methode dürfte für geringe Jodmengen unbrauchbar sein. B. Viswanath (R. McCarrisson, C. Newcomb, B. Viswanath und R. V. Norris, l. c., S. 224) oxydierte das Jod in Salzlösungen mit Brom zu Jodat, kochte das Brom fort und setzte das Jod mit Jodkalium in Freiheit.

Bei der Bestimmung von Jod in anderen Salzgemischen, wie zum Beispiel in Düngemitteln usw., geben die verschiedenen Autoren Modifikationen ihrer Bestimmungsmethoden für das Jod in Böden, Wässern usw. an. Es soll hier nur eine Schnellmethode von Wilke-Dörfurt zur Bestimmung des Jods in Phosphoriten erwähnt werden. Die Methode beruht darauf, daß die getrocknete Substanz mit wasser-

freiem Persulfat geglüht wird, wobei das Jod ausgetrieben und aufgefangen wird.

Mit der Bestimmung des Jods in der Luft beschäftigte sich bereits Chatin (A. Chatin, Compt. rend. Acad. Sciences 33, 584, 1851). Von Fellenberg bestimmte ebenfalls das Jod in der Luft (Th. v. Fellenberg, Ergebn. der Physiol. 25, 231, 1926): Mit Hilfe einer von Hand betriebenen Luftpumpe wird Luft durch ein Absorptionsgefäß durchgedrückt, in welchem das Jod in mit Pottasche getränkter Baumwollgaze aufgenommen wird. Zum Schluß werden die Tücher mit Gummihandschuhen ausgepreßt, mit jodfreiem, über K_2CO_3 destilliertem Wasser gründlich nachgewaschen, worauf in der Flüssigkeit das Jod bestimmt wird.

J. H. Heymann bestimmte den Jodgehalt der Meeresluft (J. H. Heymann, Water en Gas 9, 39, 1925). Bei der Bestimmung von Jod im Schnee, Tau, Reif usw. verfährt v. Fellenberg wie bei der Untersuchung von Wässern.

4. Die Anreicherung und Bestimmung des Jods in Gesteinen und Böden.

Bei Gesteinen und Böden muß man zuerst das Material in lösliche Form überführen, ehe man zur Jodanreicherung schreitet. Es sind dann zwei prinzipiell verschiedene Methoden des Aufschlusses, die Gesteins- beziehungsweise Bodenprobe wird alkalisch oder sauer aufgeschlossen.

A. Die Methoden des sauren Aufschlusses. Diese Methode wurde von A. Gautier verwendet (A. Gautier, Compt. rend. Acad. Sciences **128**, 634, 1069; **129**, 9 [1899]; **132**, 932, 1901) bei seinen Untersuchungen über den Jodgehalt von Gesteinen. Später ist sie von E. Wilke-Dörfurt verwendet worden (E. Wilke-Dörfurt, Ztschr. angew. Chem. **40**, 1478, 1927). Nach seinem Verfahren wird das Gestein im geschlossenen Apparat mit Schwefelsäure aufgeschlossen und das Gesamtjod soll dabei in Freiheit gesetzt werden. Zusammen mit anderen flüchtigen Bestandteilen werden Jod und Jodwasserstoff mit Luft oder einem anderen geeigneten Gas in eine Vorlage getrieben, in der dann das Jod ermittelt wird. Die Aufschlußapparatur besteht aus einem zylindrischen gläsernen Reaktionsgefäß und dessen eingeschliffenem Kopfteil, durch den Gas-Zu- und -Ableitung sowie das Zuflußrohr für die Schwefelsäure führen. Taucht das Reaktionsrohr in ein Oelbad, so kann durch dreistündiges Erhitzen auf 220 bis 230° alles Jod mit Hilfe eines inerten Gases übergetrieben werden.

Zur Erprobung dieser Arbeitsweise wurde eine Anzahl von Gesteinen auf ihren Jodgehalt hin untersucht, sowohl mit Hilfe des Alkalialfschlusses, als auch unter Anwendung von Schwefelsäure als Aufschlußmittel. Dabei wurde eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen dieser beiden Methoden erhalten. Zur Methodik des Schwefelsäureaufschlusses fügt Wilke-Dörfurt noch hinzu, daß bei reichlich kohlensauren Kalk führenden Gesteinen durch die Säurezersetzung ein lästiges Schäumen eintritt.

Für silikatische, oxydische und carbonatarme Phosphate, Mineralien und Gesteine gibt er jedoch dem sauren Aufschluß den Vorzug. Es sei hier auch auf die Arbeiten von Pfeiffer hingewiesen (G. Pfeiffer, Biochem. Ztschr. **195**, 128; **201**, 298, 1928), der sich ebenfalls einer sauren Aufschlußmethode bedient. Obwohl Pfeiffer seine Methode nur für organische Substanzen verwendet, hat sie auch bei der Bestimmung von Jod in anorganischem Material Interesse. Die organische Substanz wird nach Pfeiffer in einer geschlossenen Apparatur (Corleiskolben) mit Perhydrol-Schwefelsäure verbrannt.

J. Beck (bei W. Gauß und R. Grießbach, Jodfrage und Landwirtschaft, Sonderdruck aus der Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung Abt. A, **13**, Heft 6, 103, 1929) beschreibt eine Methode zur Bestimmung des Jods in jodreicheren organischen Substanzen durch Aufschluß in geschlossenem Rohr mit Salpetersäure.

Th. v. Fellenberg (Th. v. Fellenberg, Ergebn. der Physiol. **25**, 176 bis 363, 1926) bestimmt das Jod in salzsäurelöslichen Gesteinen beziehungsweise in dem salzsäurelöslichen Anteil eines Gesteins folgendermaßen:

Die Menge mehr oder weniger gepulverten Gesteins, die etwa 2 g Salzsäurelöslichem entspricht, wird in einem geräumigen, etwa 40 ccm fassenden Reagenzglas oder, wenn starkes Schäumen eintritt, in einem Becherglas in kleinen Portionen mit einer Salzsäure (1 : 1) versetzt, welcher zum Liter 2 g Bisulfit zugefügt worden sind. Das Bisulfit soll verhindern, daß durch irgend welche oxydativen Einflüsse, wie etwa durch entstehendes Ferrichlorid, Jod in Freiheit gesetzt werden kann. Die Salzsäure wird in kleinen Portionen, etwa kubikzentimeterweise hinzugebracht. Droht die Lösung überzuschäumen, so gibt man einige Tropfen Aether hinzu. Man verwende keinen großen Ueberschuß an Salzsäure; 1 g $CaCO_3$ erfordert etwa 3,5 ccm davon.

Ist die Auflösung der Carbonate erfolgt, so trennt man das Lösliche vom Unlöslichen. Man verdünnt die Suspension mit Wasser, zentrifugiert, gießt die Lösung ab und wäscht den Rückstand zwei-

bis dreimal mit genügend Wasser unter scharfem Abzentrifugieren nach. Ein noch gründlicheres Auswaschen ist nicht nötig und nicht ratsam, da beim Verschwinden der Säure der tonige Rückstand leicht in kolloidale Lösung geht.

Auf die weitere Anreicherung des Jods und die eigentliche Bestimmung desselben komme ich weiter unten zurück.

Von Fellenberg und Lunde (Th. v. Fellenberg und G. Lunde, Biochem. Ztschr. **175**, 162, 1926) haben ebenfalls Carbonatgesteine in Salzsäure gelöst, wobei es sich nicht als notwendig erwies, im geschlossenen Apparat zu arbeiten. Sie fanden in der nicht vom Jod befreiten reinen Salzsäure, in der Verdünnung 1 : 1 0,012 γ (= 0,012 × 10 − 6 g) Jod pro Kubikzentimeter. Eine Reinigung wurde vorgenommen durch Destillation aus einer Glasretorte unter Zusatz von Chlorwasser. Das zugesetzte Chlor oxydiert die vorhandene Jodwasserstoffsäure zu Jodsäure und diese bleibt im Rückstand.

Th. v. Fellenberg und G. Lunde haben bei ihren Untersuchungen über den Jodgehalt von Eisen sich ebenfalls eines sauren Aufschlusses bedient (Th. v. Fellenberg und G. Lunde, Biochem. Ztschr. **187**, 7, 1927). Das zu untersuchende Eisen wurde dabei in einem geschlossenen Apparat mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure 1 : 1 erhitzt. Es wurde ein Methoxylbestimmungsapparat nach H. Decker verwendet, welcher im unteren Teil des Kühlmantels zwei Kugeln und darüber als Vorlagen zwei Glocken enthielt (H. Decker, Berichte, **36**, 2895, 1903). Diese letzteren wurden mit verdünnter Pottaschelösung beschickt, um das von den gebildeten Wasserstoffdämpfen eventuell mitgerissene Jod zurückzuhalten. Lunde und v. Fellenberg versuchten nun das Jod in der sauren Eisenvitriollösung durch Alkoholextraktion zu konzentrieren (G. Lunde und Th. v. Fellenberg, Ztschr. anorg. Chem. **165**, 225, 1927). Es zeigte sich aber, daß der saure Salzbrei das Jod hartnäckig zurückhält und gibt dies erst, nachdem man alkalisch gemacht hat, an den Alkohol ab. Weitere Versuche zeigten, daß reines Eisenvitriol und Schwefelsäure allein das Jod bei der Alkoholextraktion nicht zurückhält. Es wurde deshalb angenommen, daß das Jod an gewissen Nebenbestandteilen des Eisens haftete. Lunde und v. Fellenberg prüften deshalb die adsorbierende Wirkung verschiedener Substanzen auf Jodkali in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von großen Mengen Eisenvitriol. Dabei ergab sich, daß besonders Blutkohle, aber auch Wasserglas stark adsorbierend wirken, auch einige Schwermetallsalze. Ueber die An-

reicherung des Jods in einem alkalischen Salzbrei soll weiter unten die Rede sein.

B. Die Methoden des alkalischen Aufschlusses. Bei dem sauren Aufschluß muß man immer im geschlossenen Apparat arbeiten, beim alkalischen Aufschluß ist das nicht unbedingt notwendig. Des alkalischen Aufschlusses bediente sich Siegwart (Siegwart, Jahreshefte d. Ver. f. vaterl. Naturk. i. Württ., 1853, 43). A. Chatin (A. Chatin, Compt. rend. Acad. Sciences 82, 128, 1876) beschäftigte sich nicht eigentlich mit der Bestimmung von Jod in Gesteinen. Er hat aber den Nachweis von Jod in Ackererde, Metallen, Schwefel usw. derart geführt, daß er die feingepulverten Stoffe mit siedender Kaliumcarbonatlösung ausgezogen hat und das Jod dieser Lösung weiter angereichert.

Die Jodbestimmung in salzsäureunlöslichen Gesteinen macht Th. v. Fellenberg durch Aufschluß mit Kaliumhydroxyd (Th. v. Fellenberg, Ergebn. der Physiol., l. c., S. 202). 2 g gebeuteltes Silicalgestein oder des säureunlöslichen Anteils eines nur teilweise in HCl löslichen Gesteins werden mit der dreifachen Menge KOH unter Zusatz von etwas Wasser über freier Flamme in einem offenen Eisentiegel von ungefähr 50 ccm Inhalt sorgfältig verschmolzen. Bald nachdem das Wasser weggedampft ist, wird der Boden des Tiegels rotglühend, die Masse schmilzt ruhig und die Aufschließung ist beendigt. Bei der Verarbeitung von Quarz resultiert eine dünnflüssige Schmelze, die sich klar in Wasser löst; bei den meisten Gesteinen erhält man eine dicke, breiige Masse. Die Schmelze wird mit Wasser angerührt und mit bisulfithaltiger Salzsäure neutralisiert. Kaliumhydroxyd ist nach Fellenberg und Lunde (Biochem. Ztschr. 175, 162, 1926; Norsk Geol. Tidsskr. 9, 48, 1926) meistens recht jodarm. Ist aber der Jodgehalt so groß, daß er das Resultat der Analyse stört, so wird das Kaliumhydroxyd nach Fellenberg und Lunde (l. c.) aus Wasser umkristallisiert und mit Aether nachgewaschen.

Wilke-Dörfurt weist auf folgende Nachteile des alkalischen Aufschlusses hin (E. Wilke-Dörfurt, Ztschr. angew. Chem. 40, 1479, 1927). Bei silikatischen Materialien stört in der Endlösung in ganz eigenartiger Weise die Kieselsäure. Sie scheidet sich gelatinös aus, wenn das Jod mit Säure und einem Oxydationsmittel freigemacht wird, und kann dann Jod in solcher Menge adsorptiv aufnehmen, daß starke Jodverluste eintreten. Auch kann sie vor und während der Jodtitration katalytisch Jod zu Jodat oxydieren. Dem kann man nicht dadurch vorbeugen, daß man in üblicher Weise die Kieselsäure zuvor durch Abrauchen mit Salzsäure beseitigt, weil dann aus dem sauren Medium jodwasserstoff entweichen könnte. Diese Störung kann nach Wilke-Dörfurt vermieden

werden, wenn man die Kieselsäure mit Ammoniak ausscheidet, wobei auch gleichzeitig das Eisen und das Aluminium entfernt wird. Jodverluste bleiben dann aus, weil die Kieselsäure nicht mit elementarem Jod in Berührung kommt.

Fellenberg und Lunde (Th. v. Fellenberg und G. Lunde, Biochem. Ztschr. **175**, 162, 1926) bestimmten, um die Brauchbarkeit des alkalischen Aufschlusses zu prüfen, den Jodgehalt eines salzsäurelöslichen Gesteins einmal durch Auflösen in Salzsäure in der Kälte und einmal durch Aufschließen mit Kalilauge. Es wurde so lange erhitzt, bis die Schmelze erstarrte und der Boden des Tiegels in leichte Rotglut kam. In beiden Fällen fanden sie genau die gleiche Jodmenge.

Mit der Bestimmung von Jod in Böden beschäftigen sich eine Reihe von Forschern.

Wie bereits einleitend gesagt wurde, liegt das Jod in diesen anorganischen Materialien meistens zu einem großen Teil organisch gebunden oder an organisiertem Material gebunden vor. Es ist selbstverständlich von der größten Bedeutung bei der Bestimmung des Jods in Böden, auch über die Art der Bindung des Jods und über die Mengenverhältnisse der verschiedenen Bindungsarten Klarheit zu gewinnen. J. Beck teilt das Jod in den Böden in organisiertes und nichtorganisiertes ein (J. Beck, bei W. Gauß und R. Grießbach, Jodfrage und Landwirtschaft, Sonderdruck aus: Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung, Abt. A, **13**, Heft 6, 103, 1929). Von Fellenberg (l. c.) bestimmt, wie oben bei den Gesteinen beschrieben, den salzsäurelöslichen und den salzsäureunlöslichen Anteil des Jods in den Böden. B. Bleyer (B. Bleyer, Biochem. Ztschr. **170**, 265, 1926) verwendet ebenfalls die Methode v. Fellenbergs. Versuche von Bleyer, den Jodanteil der Böden auf eine „schonende" Weise zu mobilisieren, etwa durch Zitratlösungen oder schwache Zitronensäurelösungen, wie sie bei den Phosphorbestimmungen üblich ist, führten vorläufig zu keinem brauchbaren Ergebnis. Die Aufschmelzmethoden und Aufschließmethoden mit HCl lassen nach Bleyer noch keinen Schluß für das „Nahrungsjod" zu.

Ueberhaupt ist die Frage nach einwandfreien Methoden zur quantitativen Trennung des Jods verschiedener Bindungsformen noch gar nicht gelöst (vgl. Referat von Th. v. Fellenberg, Mikrochemie **7**, (n. F. 1), 261, 1929; und besonders G. Lunde, K. Cloß und J. Böe, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 285, 1929).

Hercus, Benson und Carter (C. E. Hercus, W. N. Benson und C. L. Carter, l. c., S. 331) versuchten zur Bestimmung des Jod-

gehaltes der Böden verschiedene Methoden. Bei Dampfdestillation der trockenen Bodenprobe, dem etwas Kaliumpermanganat und verdünnte Schwefelsäure zugesetzt waren, erhielten sie keine Spur von freiem Jod oder von Jodat im Destillat. Daraus wird geschlossen, daß die Bodenkolloide das Jodid durch Adsorption zurückhält. Sie versuchten dann die Bodenprobe vor der Destillation zu glühen, und erhielten dann viel Chlor im Destillat, aber kein freies Jod. Jodat wurde gefunden, jedoch entsprach die gefundene Jodmenge nie der zugesetzten, woraus sie den Schluß ziehen, daß das Jod nicht quantitativ überdestilliert ist.

Hercus, Benson und Carter arbeiteten dann schließlich die folgende Methode aus: Etwa 50 g getrocknete Erde wird gepulvert und in einem Nickeltiegel mit 8%iger Natronlauge gesättigt. Die feuchte Probe wird sorgfältig getrocknet und dann gepulvert. Mit aufgesetztem Deckel wird die Probe 10 bis 15 Minuten bei dunkler Rotglut gehalten. Der Tiegelinhalt wird jetzt auf einen großen Büchnertrichter gebracht und mit geringen Mengen siedenden Wassers ausgewaschen, bis die Menge des Filtrats ungefähr 70 ccm beträgt. Ist das Erhitzen vollständig gewesen, so sollte die Filtration rasch verlaufen und das Filtrat klar oder schwach gelb gefärbt sein. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und filtriert. Das Jod wird in dieser Lösung direkt in Freiheit gesetzt und bestimmt, ähnlich wie sie bei den Wässern verfahren (vgl. weiter vorn). Das Jod wird mit Nitritschwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit 2 ccm Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Da der Schwefelkohlenstoff das Jod nicht quantitativ aufnimmt, so wird eine Korrektur angebracht für das in der wässrigen Lösung zurückbleibende Jod. Die Autoren geben an, daß K. C. Roberts später eine Reihe von ihren Bestimmungen nach der Methode v. Fellenbergs nachgeprüft und zum Teil bedeutend höhere Jodwerte gefunden hat (vgl. C. E. Hercus und K. C. Roberts, Journ. of Hygiene **26**, 49, 1927).

C. Newcomb (R. McCarrisson, C. Newcomb, B. Viswanath und R. V. Norris, l. c., S. 213) gründet seine Jodbestimmungsmethode auf diejenige von Hercus, Benson und Carter, nur erhitzt er in einem Apparat bei konstanter Temperatur. Das Verfahren ist genau so, wie bei Wasserkonzentraten weiter vorn beschrieben wurde. B. Viswanath (R. McCarrisson, C. Newcomb, B. Viswanath und R. V. Norris, l. c.) bestimmt das Jod in Bodenproben nach denselben Verfahren, wie für Wasserkonzentrate bereits angegeben. Die beste Temperatur des Glühens gibt er zu ungefähr 400° an. Eine Bodenprobe, die bei einer Temperatur zwischen 610 und 715° erhitzt wurde, verlor alles Jod.

R. V. Norris (R. McCarrisson, C. Newcomb, B. Viswanath und R. V. Norris, l. c., S. 226) erhielt bei eisenreichen Böden nach der Methode von Carter (C. E. Hercus, W. N. Benson und C. L. Carter, l. c.) viel zu geringe Jodwerte. Mit reinem Quarzsand erhielt er richtige Resultate, und wenn der Quarzsand vorher mit einem Eisensalz zusammen geglüht war und dadurch mit Eisenoxyd imprägniert, waren die gefundenen Jodwerte viel zu niedrig. Er erhitzt deshalb die Bodenprobe bei etwa 900° in einem Silikatrohr im Sauerstoffstrom und fängt die Gase in 15%iger Natronlauge auf.

J. F. Reith (J. F. Reith, De Micro-Jodiumbepaling in Natuurlijke Grondstoffen, Diss. Utrecht 1929, S. 131 ff.) prüft die verschiedenen hier referierten Methoden zur Bestimmung des Jods in Böden. Er extrahiert aber auch mit Wasser bei 15°, indem er 200 g Erde in einer Einliterflasche mit einem halben Liter eine halbe Stunde schüttelt, nachdem er 100 mg Natriumbisulfit zugesetzt hat. Das Filtrat wird mit Kaliumcarbonat zur Trockne verdampft und das Residuum mit Alkohol nach v. Fellenberg weiter behandelt. In ähnlicher Weise extrahiert er mit kohlensäurehaltigem Wasser, indem er in die Flasche Kohlensäuregas einleitet und auf der Schüttelmaschine schüttelt. Auch Extraktionen mit verdünnter Schwefelsäure werden ausgeführt. Extraktionen mit verdünnter Pottaschelösung bei 100° wird genau nach der v. Fellenbergschen Vorschrift ausgeführt.

Die Bestimmung der verschiedenen Formen des Jods in den Böden geschieht nach Th. v. Fellenberg folgendermaßen (Th. v. Fellenberg, Biochem. Ztschr. 188, 335, 1927): Wasserlösliches Jod (anorganisch): 25 g Erde werden mit 250 ccm destilliertem Wasser unter häufigem Umschütteln in einer geschlossenen Stöpselflasche 40 Stunden stehen gelassen, filtriert und das Filtrat auf bekannte Weise untersucht. Pottaschelösliches Jod (adsorb. beziehungsweise organisch). 25 g Erde werden in einem gewogenen, 400 ccm fassenden Becherglas mit 2,5 ccm gesättigter Pottaschelösung und 250 ccm Wasser übergossen und 1¼ Stunden lang unter zeitweiligem Umrühren unter Eintauchen in ein siedendes Wasserbad erhitzt. Man ergänzt nach dem Abkühlen das verdunstete Wasser, filtriert und bestimmt in aliquoten Teilen des Filtrates das Jod nach dem Eindampfen und Verbrennen. Durch Abzug des wasserlöslichen erhält man das nur in Pottasche lösliche Jod.

Salzsäurelösliches Jod (in Erdalkalien eingeschlossen). Die mit Pottasche extrahierte Erde wird vom Filter in das Becherglas zurückgespült und mit Wasser auf 400 ccm verdünnt. Man läßt sie bis am nächsten Tag stehen, gießt oder hebert die Flüssigkeit sorgfältig ab

und versetzt den zurückbleibenden Brei mit Salzsäure, solange noch ein Aufbrausen stattfindet. Dann spült man ihn in einem Meßzylinder, bringt das Volumen auf 125 oder 150 ccm, filtriert und bestimmt das Jod in einem aliquoten Teil, indem man das Volumen der Erde als 10 ccm annimmt.

Silikatjod (in Silikaten eingeschlossen). Man schließt mit KOH auf nach früher angegebener Methode.

Köhler (R. Köhler, Mitt. aus dem Laboratorium der Preuß. Geol. Landesanstalt, Heft 7, Nr. 2, 11, 1928) verwendet bei der Untersuchung des Jodgehaltes der Böden in der Hauptsache das Verfahren v. Fellenbergs. Er arbeitet aber mit viel größeren Materialmengen, im allgemeinen 25 g. Der Boden wird in einem größeren Eisentiegel mit Pottaschelösung bekannten Gehaltes gut durchgetränkt, so daß stets noch Flüssigkeit übersteht. Nach einigem Stehen wird vorsichtig auf dem Babublech unter öfterem Umrühren mit einem reinen Nickelstab, wodurch ein Zusammenbacken vermieden wird, erhitzt. Sollte die Masse sich dennoch zu größeren Klumpen zusammenballen, so zerkleinert man diese vor dem weiteren Erhitzen mit einem Achatpistill, befeuchtet eventuell nochmals mit wenig Pottaschelösung und erhitzt über dem Pilzbrenner allmählich auf höhere Temperatur, immer unter öfterem Umrühren, bis der Boden des Tiegels zur Glut gelangt. Nach dem Abkühlen in der bedeckten Eisenschale dekantiert man mit jodfreiem destillierten Wasser, erwärmt gelinde, wiederholt diese Operation zwei- bis dreimal und filtriert schließlich. Das in den meisten Fällen vollkommen klare Filtrat wird in der von v. Fellenberg angegebenen Weise nach Ansäuern und späterem Alkalischmachen bis zur breiigen Konsistenz in einem Erlenmeyerkolben auf dem Babublech eingeengt und der Rückstand mit starkem jodfreien Alkohol mehrmals extrahiert. Sollten sich während des Eindampfens im Erlenmeyerkolben größere Mengen von Hydroxyden ausscheiden, so erscheint es zweckmäßig, diese durch Filtrieren zu entfernen. Die weitere Behandlung ist wie bei v. Fellenberg.

R. Köhler untersuchte zur Kontrolle dieselbe Bodenprobe nach verschiedenen Methoden. Sowohl durch Aufschluß mit Carbonat als mit Kalilauge (1 : 1), nach v. Fellenberg erhielt er die gleichen Werte.

Leitch und Henderson (I. Leitch und Henderson, Biochem. Journ. 20, 1003, 1926; vgl. auch J. B. Orr und I. Leitch, Med. Res. Council, Special Report Series, Nr. 123, 1929) modifizierten die

Methode v. Fellenbergs, indem sie die Probe mit 10 ccm einer 10%igen Lösung von Kalilauge veraschten. Der Tiegel sollte niemals in Rotglut kommen.

Der Zusatz von Alkali zu den Bodenproben, um Jodverluste beim Aufbewahren zu verhindern, ist nach Reith (J. F. Reith, Diss. Utrecht, 1929, l. c.) nicht zu empfehlen, weil man dadurch eine viel zu große Menge des „säurelöslichen" Jods erhält. Das Trocknen der Probe vor der Analyse kann nach Reith ebenfalls die Ergebnisse der Jodbestimmung beeinflussen. Es sei hier auch eine Beobachtung von Lunde und Cloß (G. Lunde und K. Cloß, unveröff.) mitgeteilt, nach welcher nach vorherigem Trocknen der auf Jod zu prüfenden Proben von organisiertem Material die gefundenen Jodwerte zu niedrig waren.

5. Die Reinigung der Reagenzien.

Die verschiedenen Methoden die zur Reinigung der Reagenzien angegeben werden, habe ich hier absichtlich in einem besonderen Abschnitt behandelt. Es handelt sich ja bei dieser Reinigung eigentlich nur um ein Jodfreimachen. Dieses Jodfreimachen ist in gewissen Beziehungen die Umkehrung von der Jodbestimmung. In beiden Fällen wird eine möglichst quantitative Trennung des Jods von dem übrigen Material angestrebt. Bei der eigentlichen Jodbestimmung wird das Material vernachlässigt und das Jod aufgesammelt, es ist uns also gleichgültig, was mit dem Material dabei geschieht. Bei dem Jodfreimachen ist es uns aber gleichgültig, was mit dem Jod geschieht. Wir möchten aber das ursprüngliche Material möglichst quantitativ, aber jedenfalls chemisch unverändert zurückhaben.

Die Aufgabe der Reinigung von Reagenzien ist eigentlich bei jeder „Spurensuche" oder quantitativen Bestimmung von Spuren die Hauptaufgabe des Mikrochemikers. Die eigentliche Bestimmung ist mit den reinen Reagenzien im allgemeinen bedeutend leichter. Das Entfernen von irgend einem Stoff aus den Reagenzien ist selbstverständlich immer relativ. Der Reinheitsgrad der Reagenzien wird deshalb durch die Menge des beigemengten, unerwünschten Körpers angegeben. Nun kann der Reinheitsgrad freilich so groß sein, daß der verunreinigende Körper mit den zur Verfügung stehenden analytischen Methoden nicht mehr nachzuweisen ist.

Bei den meisten älteren Jodanalytikern finden wir keine Angaben über den Reinheitsgrad oder über die Reinigung der angewendeten Reagenzien. Das ist auch ein schwerwiegender Grund, warum ihre

Bestimmungen sehr oft unzuverlässig sind. Es folgt jetzt eine Beschreibung des Jodfreimachens der wichtigsten Reagenzien:

Alkohol wird nach v. Fellenberg (Th. v. Fellenberg, Ergebn. der Physiol. 25, 194, 1926) mit Pottasche versetzt und destilliert. Alle Jodverbindungen bleiben im Rückstand.

Wasser wird nach v. Fellenberg (l. c.) mit Kaliumcarbonat versetzt und destilliert.

Chloroform wird nach v. Fellenberg (l. c.) mit Kaliumcarbonat versetzt und destilliert.

Technischer Tetrachlorkohlenstoff enthält nach McClendon (J. F. McClendon, Physiol. Rev. 7, 247, 1927) reduzierende Substanzen, die entfernt werden müssen, bevor er zur quantitativen Jodextraktion verwendet wird. Zu diesem Zweck wird Brom oder Chlor zugesetzt und eine Woche in der Sonne stehen gelassen. Dann wird mit Natronlauge gewaschen und schließlich mit destilliertem Wasser. Das Wasser wird entfernt und der Tetrachlorkohlenstoff destilliert. Das erste trübe Destillat wird verworfen.

Kaliumcarbonat. Bei der Reinigung des Kaliumcarbonats geht v. Fellenberg von demselben Prinzip aus wie bei der eigentlichen Jodbestimmung (l. c.). Eine gesättigte Kaliumcarbonatlösung wird mit Alkohol wiederholt ausgeschüttelt. Das Jod ist im Alkohol leichter löslich und die Kaliumcarbonatlösung wird immer jodärmer. In manchen Fällen kommt man auf diese Weise aber nicht zum Ziel. Man kann dann die Kaliumcarbonatlösung mit Silbercarbonat schütteln (Th. v. Fellenberg und G. Lunde, Biochem. Ztschr. 175, 165, 1926): Aus 1 kg reinem Kaliumcarbonat wird eine gesättigte wässrige Lösung bereitet und diese nach dem Filtrieren mit 30 ccm N/10-$AgNO_3$-Lösung versetzt. Man schüttelt kräftig, kocht auf und kühlt ab. Die Lösung ist durch kolloidale Silberverbindungen getrübt. Sie wird durch ein Kollodiumfilter ultrafiltriert. Es dürfte vielleicht auch genügen, die Lösung statt der Ultrafiltration ein bis zwei Wochen stehenzulassen und sie dann abzuheben.

Kaliumhydroxyd. Die Kalilauge ist meistens so jodarm, daß eine Reinigung überflüssig ist. Sie kann aber nach v. Fellenberg und Lunde (l. c.) aus Wasser umkristallisiert und mit Aether ausgewaschen werden.

Salzsäure. Die Reinigung der Salzsäure nach v. Fellenberg und Lunde wurde bereits beschrieben (Seite 352).

Die v. Fellenbergschen Methoden zur Reinigung der Reagenzien werden von den allermeisten Jodanalytikern verwendet. Reith (J. F. Reith, Diss. Utrecht 1929, l. c.) beschreibt Methoden zur Prüfung weiterer Reagenzien, die aber bei der Analyse in sehr geringer Menge verwendet werden, auf Jodfreiheit.

6. Die eigentliche Jodbestimmung.

Die Bestimmung erfolgt bei diesen geringen Mengen entweder kolorimetrisch oder titrimetrisch. Gravimetrische Methoden kommen hier nicht in Betracht. (Ueber die gravimetrischen Mikrojodbestimmungsmethoden vergleiche man G. Lunde, Mikrochemie 4, 1926.)

Die kolorimetrische Bestimmung.

Die kolorimetrischen Methoden, nach welchen die verschiedenen Forscher arbeiten, sind zu einem großen Teil bereits erwähnt. Die meisten arbeiten mit einem viel zu großen Flüssigkeitsvolumen, wodurch die Empfindlichkeit ihrer Methode bedeutend herabgesetzt wird. Th. v. Fellenberg arbeitet mit den geringsten Flüssigkeitsmengen, es soll deshalb sein Verfahren hier etwas genauer beschrieben werden. Es wurde weiter oben angegeben, wie v. Fellenberg den letzten Salzrückstand in 0,3 ccm Wasser löst und in einem näher definierten Jodausschüttelungsröhrchen überführt (vergleiche Seite 339). Man gibt nun zu der wässrigen Lösung, wenn man sehr geringe Jodmengen, etwa 0,1 bis 0,3 . 10^{-6} g, erwartet, 0,01 ccm Chloroform, bei größeren Mengen 0,02 bis 0,06 ccm, fügt ein Tröpfchen Nitritschwefelsäure hinzu und schüttelt kräftig achtzig- bis hundertmal um. Man zentrifugiert nun kurz aus und führt die kolorimetrische Bestimmung durch Vergleichung mit Typlösungen aus, die mit Wasser auf dasselbe Volumen gebracht und mit derselben Menge Chloroform und Nitrit versetzt worden sind. Als Typlösung verwendet man eine mit 13,07 und eine mit 1,307 mg KJ, entsprechend 10 und 1 mg J in je 100 ccm Flüssigkeit. 0,01 ccm der ersteren Lösung entsprechen 1 $\gamma = 10^{-6}$ g, 0,01 ccm der letzteren Lösung 0,1 $\gamma = 0{,}1 \cdot 10^{-6}$ g Jod. Man mißt die Lösungen mit in Tausendstelkubikzentimeter eingeteilten Pipetten von 0,1 ccm Gesamtinhalt ab. Die verdünnten Kaliumjodidlösungen sind einige Monate haltbar.

Blum (F. Blum, Münch. med. Wchschr. 57, 808, 1927) beobachtete, daß in Chloroform aufgelöstes Jod sich langsam unter Bildung von $CJCl_3$ umsetzt. F. Blum hat weiter die kolorimetrische Methode nach v. Fellenberg scharf kritisiert (F. Blum, Schweiz. med.

Wchschr. 57, 808, 1927). Die Kritik wurde aber von V. H. Veil (V. H. Veil, Ber. über die Intern. Kropfkonf. Bern 1927, S. 230) sowie von Lunde, Cloß und Pedersen (G. Lunde, K. Cloß und O. Chr. Pedersen, Biochem. Ztschr. 206, 261, 1929) als unberechtigt zurückgewiesen. Von Fellenberg gibt an, daß die Farbe des Chloroforms nach einigen Stunden etwas schwächer wird. Nach Matthes und Wallrabe (Matthes und Wallrabe, Schriften Phys. Oek. Ges. Königsberg, 1929, 66, Heft 2) kann die Farbe in Chloroform manchmal zu stark sein. Reith (J. F. Reith, Diss. Utrecht 1929, S. 94) konnte diese Beobachtungen nicht bestätigen. Er findet vielmehr, daß Jodlösungen, 0,3 bis 2,4 γ Jod in 0,02 ccm oder mehr Chloroform, genügend beständig sind und nach 24 Stunden Stehen im Dunkeln nur noch um 5 bis 10% in der Farbe zurückgegangen sind. Direktes Sonnenlicht verursacht in wenigen Stunden Entfärbung beziehungsweise Abschwächung der Farbe und sollte deshalb vermieden werden. Dies gilt sowohl für Chloroform wie für Tetrachlorkohlenstoff. Reith verwendet stets Tetrachlorkohlenstoff. Der Verteilungsquotient des Jods ist zwar bei Wasser-Tetrachlorkohlenstoff etwas ungünstiger als bei Wasser-Chloroform, dafür ist aber die Farbintensität des Jods in Tetrachlorkohlenstoff größer. Cetimj empfiehlt Schwefelkohlenstoff als Ausschüttelungsmittel (Cetimj, Annali Chim. appl. 17, 432, 1927). Nach Reith enthält aber Schwefelkohlenstoff nach sorgfältiger Reinigung immer noch Spuren von Stoffen, die das Jod binden können. McClendon (J. F. McClendon, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1093, 1928) verwendet bei der Kolorimetrie Tetrachlorkohlenstoff und ein Bausch- und Lomb-Mikrokolorimeter. Er arbeitet mit einer Menge von 1 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Die Empfindlichkeit ist dann natürlich bedeutend geringer als nach der v. Fellenbergschen Methode, wo man nur mit 0,02 ccm Flüssigkeit arbeitet.

Nach Reith wird die kolorimetrische Bestimmung von geringen Spuren Bromiden, Chloraten und Bromaten gestört. Nitrit darf nur in geringen Mengen vorhanden sein. Nitrate und Ammonsalze stören nicht, Sulfate und Chlorate dagegen ziemlich schnell (J. F. Reith, Diss. Utrecht 1929, S. 99).

Die kleinsten Jodmengen (weniger als 0,8 γ) lassen sich nach Reith am besten nach einem neubeschriebenen kolorimetrischen Verfahren bestimmen. Man oxydiert dabei das Jodid nach der unten zu beschreibenden Brom-Schwefelsäure-Methode zu Jodat, fügt Kaliumjodid und Stärkelösung hinzu und beurteilt in kleinen Reagenzröhrchen die Blaufärbung durch Vergleich mit Standardröhrchen, welche be-

kannte Jodmengen enthalten und gleichzeitig in derselben Weise behandelt werden. Bei der Bestimmung dieser geringen Mengen beobachtete Reith manchmal das Auftreten von violetten Tönen, statt reiner Blaufärbung der Stärkelösung. Diese violetten Töne treten nach der Erfahrung des Referenten auch gelegentlich bei der Titration geringer Jodmengen nach Winkler auf, besonders bei Gegenwart von viel fremden Salzen. (Ueber diese violette Farbe vergleiche Angelescu und Mircescu, Journ. Chim. physique **25**, 327, 1928.)

Krauß (Krauß, Journ. Biol. Chem. **22**, 151, 1915) hat eine kolorimetrische Methode ausgearbeitet, nach welcher die Farbe von Palladiumjodür verglichen wird. Dieses Verfahren ist aber, wie Kelly und Husband (F. C. Kelly und A. D. Husband, Biochem. Journ. **18**, 951, 1924) gefunden haben, für kleinste Jodmengen unbrauchbar. Dieser Befund wurde neuerdings von Mayrhofer und Wasitzky (A. Mayrhofer und A. Wasitzky, Biochem. Ztschr. **204**, 66, 1929) sowie von Schwaibold (J. Schwaibold, Ztschr. anal. Chem. **78**, 164, 1929) bestätigt.

Die titrimetrische Bestimmung.

Die ursprüngliche titrimetrische Bestimmung von L. W. Winkler (L. W. Winkler, Ztschr. angew. Chem. **28**, 477, 494, 1915) wurde durch v. Fellenberg etwas modifiziert. Es folgt die v. Fellenbergsche Originalvorschrift (Th. v. Fellenberg, Ergebn. der Physiol., l. c., S. 198): Man fügt zu der Lösung überschüssiges, frisches Chlorwasser hinzu. In der Regel genügt 0,5 bis 1 ccm. Man gießt die Flüssigkeit in einen 50 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, spült mit wenig Wasser nach, setzt eventuell zwei Tropfen N-HCl und einige Siedesteinchen hinzu und dampft über freier Flamme bis auf 1 bis 2 ccm ein. Man tut gut, mindestens zwei Drittel der Flüssigkeit wegzukochen, damit sicher alles Chlor entfernt ist. Der Rückstand wird abgekühlt, mit einem Kriställchen Kaliumjodid und einem Tropfen Stärkelösung versetzt und mit Hilfe einer 0,1 oder 1 ccm fassenden in Tausendstel- beziehungsweise Hundertstelkubikzentimeter eingeteilten Pipette mit N/500-Thiosulfatlösung titriert.

Dieses Verfahren wurde von verschiedener Seite modifiziert. Leitch und Henderson oxydieren mit Bromwasser statt mit Chlorwasser (Leitch und Henderson, Biochem. Journ. **20**, 1003, 1926). Auch v. Fellenberg verwendet gelegentlich Bromwasser (Mikrochemie 7 (n. F. 1), 252, 1929). Nach A. Sturm (A. Sturm, Biochem. Ztschr. **200**, 273, 1928) ist der Indikatorumschlag bei Analysen mit

(E. C. Kendall, Journ. biol. Chem. 19, 251, 1914; 43, 149, 1920) oxydiert das Jodid mit Bromwasser in phosphorsaurer Lösung. Schulek und Stasiak (E. Schulek und A. Stasiak, Pharmaz. Zentralhalle 69, 113, 513, 1928) oxydieren mit Bromwasser oder besser mit Natriumhypobromit und entfernen den Bromüberschuß mit Phenol. Diese Methode wurde von K. Cloß (G. Lunde, K. Cloß und J Böe, Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929, S. 282) als Mikromethode weiter ausgebaut. J. F. Reith beschreibt ebenfalls eine Titration in schwefelsaurer Lösung nach vorausgehender Oxydation mit Brom (J. F. Reith, Rec. Trav. chim. Pays Bas 48, 386, 1929). Es folgt die Beschreibung der Titration nach Reith: In einem Erlenmeyerkolben von 25 ccm befindet sich die zu untersuchende Jodidlösung (nicht mehr als 1 ccm) einpipettiert. Man fügt tropfenweise Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion auf Methylorange (Tüpfeln mit einem Platindraht auf Methylorangepapier) zu. Darauf werden noch zwei Tropfen Ueberschuß an Schwefelsäure (p_H ungefähr 1,6), drei Tropfen gesättigtes Bromwasser und Wasser bis zu einem gesamten Volumen von 2 ccm zugegeben. Man wirft etwas Bimssteinpulver ins Kölbchen und stellt es schräg in ein stark erhitztes Sandbad. In dieser Weise wird sehr kräftig ausgekocht, ohne daß durch Spritzen Flüssigkeit verlorengeht. Man läßt von dem Augenblicke an, wenn ein deutlicher Strom Wasserdampf entweicht, 45 Sekunden kochen und kühlt ab. Die weitere Titration geschieht bei künstlichem Licht, nämlich bei einer Philipps-Sonnenlichtlampe, von welcher die direkte Strahlung abgeschützt ist. Man pipettiert 0,1 ccm Kaliumjodidlösung (= 5 mg KJ) ins Kölbchen, fügt drei Tropfen Stärkelösung zu und titriert langsam mit 0,001-N-Thiosulfatlösung. Man verwendet hiebei eingeteilte Pipetten, welche 0,1 ccm oder 0,3 ccm fassen und die Ablesung auf 0,001 ccm genau gestatten. Die Thiosulfatlösung läßt man gegen den Boden des schräg gehaltenen Kölbchens ausfließen. Beim Endpunkt wird jedesmal 0,002 ccm Titerlösung zugefügt und durch Vergleichung der Farben vor und nach dem Umschütteln beurteilt, ob der Endpunkt erreicht ist.

1 ccm 0,001-N-Thiosulfatlösung zeigt 21,15 γ Jodid an. Die Korrektur für die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion ist $v \times 0{,}10$ γ Jod (t = 15 bis 18° C), wenn v das Volumen der Flüssigkeit nach beendigter Titration ist.

Diese Methode lieferte immer bei Bestimmungen von 0,5 bis 10 γ Jodion schöne Werte (Abweichungen bei 0,5 bis 1,5 γ Jodion immer unter 5%, bei 1,5 bis 10 γ Jodion immer unter 2%).

weniger als 3 γ Jod „verzögert". Er findet, daß das Chlorwasser durch Einkochen der Analysenlösung auf etwa ein Drittel des Ausgangsvolumens quantitativ entfernt wird. Nach Lunde und Böe (G. Lunde, K. Cloß und J. Böe, Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929, S. 281) kommt es nicht auf den Grad der Konzentrierung der Flüssigkeit, sondern auf die Dauer des Kochens an. Zwei Minuten langes Kochen genügt zur vollständigen Entfernung des Chlors. Wenn man zu weit einkocht, so können Jodverluste infolge Verflüchtigung als Jodchlorid eintreten.

$$2HJO_3 + 10HCl \rightleftharpoons 2JCl + 4Cl_2 + 6H_2O.$$

Nach J. A. Höjer (J. A. Höjer, Biochem. Ztschr. 205, 273, 1929) verursacht das Chlorwasser große Fehler. Er führt es auf eine sogenannte „Restoxydation des Chlorwassers" zurück. Ich möchte auf diese „Restoxydation" hier nicht näher eingehen. Höjer empfiehlt die Anwendung von Brom als Oxydationsmittel. Nach Höjer dürfen Kochsteine beim Abkochen des Chlors nicht verwendet werden, da sie zu Fehlern Anlaß geben, allerdings bei einer so großen Menge Bimssteinkörner, daß die Hälfte des Flüssigkeitsvolumens ausgefüllt wird. Höjer verwendet deshalb Platintetraeder, die aber nach seinen eigenen Angaben Jod aus Jodkalium freimachen (!).

Die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion ist nach Kolthoff (Kolthoff, Pharmaz. Weekblad, 56, 391, 1919) von der Temperatur stark abhängig. Bei 15° ist sie dreimal so empfindlich wie bei 30°. Nach Kolthoff erhält man die maximale Färbung mit 5 ccm 0,2%iger Stärkelösung in 50 ccm Flüssigkeit. A. Sturm (l. c.) verwendet bei denselben Flüssigkeitsmengen 1%ige Stärkelösung. Reith (l. c.) arbeitet mit derselben Stärkekonzentration wie Kolthoff. Nach Reith, wird ferner die Titration von sehr verdünnten Jodlösungen mit Thiosulfat in weitem Maße von der Jodidkonzentration und vom p_H der Lösung beeinflußt. Reith studiert sehr genau die störenden Einflüsse bei der Titration in schwefelsaurer Lösung nach der Oxydation mit Chlor. Besonders wirken Bromide störend. Schulek (E. Schulek, Ztschr. analyt. Chem. 66, 162, 1925) findet bei Gegenwart von viel Brom zu wenig Jod. Nach Kolthoff (Kolthoff, Pharmaz. Weekblad, 60, 841, 1923) erhält man infolge Bildung von Bromat zu hohe Werte. Reith (l. c.) findet bei Gegenwart von Bromid stets zu viel Jod nach dieser Methode. Bei Gegenwart von Nitrit findet Reith stets zu wenig Jod. Zur Entfernung des schädlichen Nitrits vor der Titration wurden verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht. Kendall

Die Methode ist anwendbar bei Anwesenheit der vierhundertfachen Menge Bromid. Bei Anwesenheit von noch mehr Brom geht Jod verloren:

$$2HJO_3 + 10HBr \longrightarrow 5Br_2 + J_2 + 6H_2O.$$

Da Nitrit bei diesem Verfahren noch viel mehr stört als bei der Oxydation mit Chlorwasser (das Brom oxydiert die salpetrige Säure nicht quantitativ zu Salpetersäure), so ist es notwendig, das Nitrit vor der Titration zu entfernen. Das geschieht nach Reith (l. c.) durch Umsetzung mit Natriumazid:

$$HNO_2 + HN_3 \longrightarrow N_2O + N_2 + H_2O.$$

Die Titration gestaltet sich dann folgendermaßen: Die zu titrierende Lösung (höchstens 1 ccm) wird in einem Erlenmeyerkolben von 25 ccm mit einem Ueberschuß an 5%iger Azid-Lösung versetzt (auf 1 mg HNO_2 verbraucht man 1,7 mg NaN_3) und mit 2-N-Schwefelsäure (Tüpfeln auf Methylorangepapier mit einem Platindraht) angesäuert. Bei Vorhandensein von Nitriten sieht man eine lebhafte Gasentwicklung von Stickstoff und Stickoxydul. Wenn jetzt der stechende Geruch von Stickstoffwasserstoffsäure nicht wahrnehmbar ist, soll man noch mehr Natriumazidlösung hinzufügen und aufs neue die saure Reaktion prüfen. Man versetzt darauf sofort mit noch zwei Tropfen 0,5-N-Schwefelsäure im Ueberschuß und drei Tropfen Bromwasser und verfährt nun im übrigen wie oben.

Schulek und Stasiak (l. c.) entfernen Nitrit vor der Titration durch Erhitzen mit Traubenzucker. Kolthoff (Kolthoff, Mikrochemie, 3, 75, 1926) hat eine Mikrotitration von Jodid nach dem Verfahren von Lang angegeben. Das Jod wird mit Blausäure zu Jodcyan umgesetzt. Man titriert bis zur Entfärbung der Jodlösung mit Stärke als Indikator. Die Methode dürfte für geringe Jodmengen weniger zu empfehlen sein. Bei bromreichem Meerwasser empfiehlt Reith in essigsaurem Medium zu arbeiten.

Scharrer und Schwaibold (K. Scharrer und J. Schwaibold, Biochem. Ztschr. 195, 236, 1928) geben ein Verfahren an zur getrennten Bestimmung von Jod, Jodid, Jodat und Perjodat in derselben Lösung. Das Verfahren wurde von Schwaibold (J. Schwaibold, Ztschr. anal. Chem. 78, 170, 1929) verbessert. Zunächst wird eventuell vorhandenes freies Jod in der bekannten Weise mit Chloroform, oder besser mit Tetrachlorkohlenstoff aus der Lösung entfernt und bestimmt. Eine bestimmte Menge der neutralen Lösung wird nun mit Borsäure

angesäuert und mit Jodkali- und Stärkelösung versetzt. Unter diesen Bedingungen wird auch bei Anwesenheit von sehr kleinen Mengen die Perjodsäure zu Jodsäure reduziert und die entsprechende Menge Jodwasserstoff oxydiert. Eine weitere Reduktion findet nicht statt. So kann die in Form von Perjodsäure anwesende Menge Jod festgestellt werden. Eine weitere Probe wird in gleicher Weise behandelt, jedoch unter Ersatz der Borsäure durch Salzsäure, wodurch Jodsäure und Perjodsäure vollständig durch den Jodwasserstoff reduziert werden. Dies ergibt die Summe dieser beiden Ionen. (Es kann auch die titrierte borsaure Probe mit Salzsäure versetzt und zu Ende titriert werden; entsprechende Rechnung ergibt dasselbe Resultat.) Zur Bestimmung der Jodide wird eine Probe mit möglichst wenig schwefeliger Säure reduziert und alsbald mit einer ausreichenden Menge Chlorwasser wie oben behandelt. Es liegen dann sämtliche Ionen als Jodat vor. Aus dem Verbrauch an Thiosulfat und den vorhergehenden Ergebnissen kann der Jodidgehalt berechnet werden.

Referate.

H. Bernhardt. Schwierigkeiten und deren Behebung bei der Jodbestimmung im Urin mittels Palladochlorids nach Verabfolgung jodhaltiger Präparate. (Hygien. Inst., Universität Kiel.) Ztschr. f. analyt. Chem. 76, pag. 351 (1929).

Um in zur Trockne eingedampften Urinen das Jod zu bestimmen, wird alkalisch aufgeschlossen und, um dabei einer Verflüchtigung von Jod vorzubeugen, Natriumsuperoxyd zugesetzt. Dadurch tritt vielfach Jodatbildung ein, so daß dieses vor der Fällung mit Palladochlorid vorerst mit Natriumsulfit in salzsaurer Lösung reduziert werden muß, um den Jodgehalt richtig bestimmen zu können. Die Richtigkeit der Fällungsbedingungen nach L. W. Winkler sind bestätigt. Strebinger.

A. Stock und **W. Zimmermann.** Ueber die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen. (Chem. Inst., Techn. Hochschule Karlsruhe.) Ztschr. f. angew. Chem. 42, pag. 429 (1929).

Entgegen der Behauptung von R. Thilenius und R. Winter, es sei bei der Bestimmung kleinster Quecksilbermengen mit Diphenylkarbazon auf kolorimetrischem Wege zur Unschädlichmachung der im Gange der Analyse auftretenden Säure der Zusatz von Harnstoff nach einem Vorschlage von A. Stock wirkungslos, berichtigt A. Stock, daß der Harnstoffzusatz wegen der durch den Chlorwasseraufschluß sich bildenden Salzsäure unbedingt nötig sei. Der Autor begrüßt den von Thilenius und Winter vorgeschlagenen Aufschluß mit Chlorgas und empfiehlt denselben für Quecksilbermengen unter 0,5 γ, wogegen über dieser Menge der Chlorwasseraufschluß anzuwenden sei. Strebinger.

M. Wagenaar. Mikrochemische Reaktionen auf Atropin. Pharm. Weekblad 65, S. 197.

Neben den verschiedenen Konstanten (Schmelzpunkt, Brechungsindices, Löslichkeit, Kristallform) bespricht der Autor folgende Reaktionen unter gleichzeitiger Angabe der darauf bezüglichen Literatur.

1. Sublimation. Sublimationstemperatur knapp oberhalb des Schmelzpunktes, dabei Auftreten eines eigenartigen Geruches nach Blumen. Sublimat tröpfchenförmig, schwer zum Kristallisieren zu bringen. Neben der später angeführten Fällung mit Natriumkarbonat nach dem Lösen in Salzsäure, kann die Identifizierung auch durch Fällung mit n/10-Jodlösung durchgeführt werden.

2. Fällung des Atropins in kristallinischer Form. Durch Zufügen von Alkali oder Alkalikarbonat zu Atropinsalzlösungen entsteht eine milchartige Trübung. Die Tröpfchen werden nach einiger Zeit (Kratzen) kristallinisch. Diese Kristalle sind meist sternförmig gruppierte Nadeln und Stäbchen, gewöhnlich an beiden Enden zugespitzt, gerade auslöschend, schwach positiv doppelbrechend. Durch Fällung mit einem empfindlicher gemachten Reagens kann die Reaktion an Wert gewinnen. Dies Reagens ist eine homöopathische Verreibung von kristallisiertem Atropin mit Natriumkarbonat (4te Dezimal-

potenz). Zur Kristallisationserregung wird auch eine Verreibung von kristallinischem Atropin mit reinem Kaliumsulfat (4te Dezimalpotenz) verwendet. Auch durch Fällung mit löslichen Cyaniden bei Gegenwart von empfindlich gemachtem Kaliumsulfat werden sehr schöne, astförmige Kristallgebilde, ebenfalls gerade auslöschend, schön positiv doppelbrechend, 2 mm lang, erhalten.

3. Reaktion mit Goldchlorid. Die neutrale Lösung des Alkaloidsalzes wird tropfenweise in 2%ige Goldchloridlösung gebracht. Es entstehen bald astförmige, gerade auslöschende, negativ doppelbrechende Kristalle. Die Reaktion kann durch Zusatz von etwas Kaliumhydrosulfat beschleunigt werden. Auch Zusatz von wenig Säure stört nicht. Die Kristalle werden in diesem Falle zahlreicher aber kleiner. Alkalibromid wirkt nicht verbessernd.

4. Reaktion mit Pikrolonsäure. Gesättigte Pikrolonsäurelösung gibt mit einer Lösung von Atropinsulfat (1 : 100, 1 : 250) eine Trübung von Atropinpikrolonat. Allmählich bilden sich Kristalle in Form von Blattrosetten, gerade auslöschend, positiv doppelbrechend, 0,5 mm lang. Vorteilhaft ist Zufügen von Alkohol zur milchartigen Trübung. Beim Verdampfen des Alkohols erscheinen die Kristalle des Atropinpikrolonats sehr schön ausgebildet. Zufügen von Säuren macht die Kristallisation undeutlich, da überall feine Sternchen von Pikrolonsäure auskristallisieren.

5. Reaktion mit Pikrinsäure. Gesättigte Pikrinsäurelösung gibt mit Atropinsalzlösung (1 : 100, 1 : 250, 1 : 500) Trübung. Nach einiger Zeit und bei größerer Verdünnung entstehen nach gelindem Erwärmen rechteckige Rauten, gerade auslöschend, optisch negativ, 0,5 mm lang. Durch Zufügen von wenig Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure werden die Kristalle mehr blockförmig. (Auslöschung dann diagonal.)

6. Reaktion mit Jodlösung (in Kaliumjodid). Das Atropinperjodid zeigt sehr charakteristische Formen. Atropinsalzlösung (1 : 100, 1 : 250) gibt mit einem Tröpfchen n/10-Jodlösung (12,7 g Jod, 25 g Kaliumjodid auf 1 Liter Wasser) nach gelindem Erwärmen in kurzer Zeit Rauten (100 μ Länge, schiefe Auslöschung 21°, spitzer Winkel 67°). Diese monoklinen Prismen sind dichroitisch, bei auffallendem Lichte zeigen sie häufig Metallglanz. Säuert man vorher die Alkaloidsalzlösung mit einem Tröpfchen verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure an, so wird die Reaktion wohl etwas verzögert, aber sie tritt sehr schön ein (besonders in einer Konzentration 1 : 100). Auch folgende Methode gibt gute Resultate. Der erhaltene Niederschlag wird in einigen Tröpfchen Alkohol gelöst. Nach dem freiwilligen Verdampfen desselben entstehen schöne Kristalle des Perjodids.

7. Reaktion mit Bromlösung (in Kaliumbromid). Eine Lösung von Brom in Kaliumbromid erzeugt gelbe, 100 μ lange, gerade auslöschende, positiv doppelbrechende Nadeln. Die Lösung des Atropinsalzes mit wenig zugefügtem Kaliumbromid kann auch auf dem Objektträger durch Auflegen auf den geöffneten Hals der Bromwasserflasche dem Räucherverfahren mit Bromdämpfen ausgesetzt werden. Mit dem Verdampfen des Broms verblassen die entstandenen Kristalle.

8. Reaktion durch Bildung von jodwasserstoffsaurem Tropin. Das Alkaloid wird mit starker Natronlauge (1 : 1) erhitzt, das entstandene Tropin wird auf einem kalten Objektträger aufgefangen, der Beschlag

wird in Salzsäure gelöst, die Lösung eingedampft. Durch Hinzufügen von Kaliumjodid wird das Tropin als Jodid gefällt. Gerade auslöschende Nadeln und rautenförmige Kristalle. Es folgt nun in einer Tabelle die Angabe der Grenzen der Verdünnung und der kleinsten noch nachweisbaren Mengen für jede der angeführten Reaktionen. Am meisten zu empfehlen sind die Reaktionen Nr. 6 und 7; dann folgen Nr. 5, 3 und 2, zum Schluß Nr. 4 und Nr. 8.

Ad. Mayrhofer.

M. Wagenaar. Mikrochemische Reaktionen auf Hyoscyamin. Pharm. Weekblad 65, S. 549.

Nach Angabe der verschiedenen Konstanten der freien Base (Schmelzpunkt, Brechungsindices, Löslichkeit, Kristallform und optische Eigenschaften) werden folgende Reaktionen unter gleichzeitiger Angabe der darauf bezüglichen Literatur beschrieben.

1. Sublimation. Beginn bei Schmelzpunktstemperatur unter Verbreitung von Geruch nach Blumen. Kleine, schwer zur Kristallisation zu bringende Tröpfchen. Wird das Sublimat mit Wasser befeuchtet und dazu eine Verreibung von Natriumkarbonat mit ganz wenig kristallisiertem Hyoscyamin (Höhe der Verreibung: 4te Dezimalpotenz) gebracht, so scheiden sich Nadeln in Garben aus. Außer mit Hyoscyamin (D_4 und D_5) kann das Alkaloid auch mit einer Atropinverreibung (D_4) zur Kristallisation gebracht werden. Identifizierung des Sublimats nach Lösen in Säure durch Fällung mit n/10-Jodlösung oder Bromlösung.

2. Fällung des Hyoscyamins in kristallinischer Form. Aus der sauren Lösung fällt Natriumkarbonat schwer zur Kristallisation zu bringende Tröpfchen. Die kristallinische Fällung gelingt direkt bei Verwendung der oben beschriebenen Verreibungen. Garben ± 100 μ lang, gerade auslöschend. Ueber die Anwendung von sensibilisiertem Kaliumsulfat siehe Atropin. (Pharm. Weekbl. 65, S. 197)

3. Reaktion mit Goldchlorid. Beim Mischen neutraler Alkaloidsalzlösung mit Goldchloridlösung entstehen häufig sehr schöne zweigarfige Kristalle, 1 mm und länger, gerade auslöschend, negativ doppelbrechend. Säure verzögert die Reaktion, begünstigt aber die Kristallbildung.

4. Reaktion mit Pikrinsäure. Gesättigte Pikrinsäurelösung gibt mit Hyoscyaminsalzen (1 : 100, 1 : 250) gelbliche, schwer kristallisierbare Tröpfchen. Zusatz von Alkohol, Aceton bewirkt nach Verdunstung der letzteren Abscheidung schöner Sterne, gerade auslöschend, negativ doppelbrechend. Auch schwaches Erwärmen wirkt günstig.

5. Reaktion mit Jodlösung (in Kaliumjodid). Fällung als Hyoscyaminperjodid sehr charakteristisch. Die Kristalle sind denen von Atropin sehr ähnlich, ebenso die Gewinnung. Säurezusatz verzögert die Reaktion, begünstigt aber die Kristallbildung.

6. Reaktion mit Brom (in Kaliumbromid). In einer Hyoscyaminsalzlösung bewirkt ein Tröpfchen von Eders Reagens (siehe bei Atropin l. c., Punkt 7) von strohgelben Kristallen, ¼ mm lang, gerade auslöschend, positiv doppelbrechend.

Die Grenzkonzentrationen und erfaßbaren Mengen stimmen mit denen von Atropin überein.

Ad. Mayrhofer.

M. Wagenaar. Mikrochemische Reaktionen auf Scopolamin. Pharm. Weekblad 65, S. 1226.

Nach Besprechung der allgemeinen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Brechungsindices, Löslichkeit) werden folgende Reaktionen besprochen.

1. Sublimation. Beginn bei Schmelzpunktstemperatur, unter Verbreitung von Blumengeruch. Tröpfchenförmige Beschläge, die auf keine Weise zur Kristallisation zu bringen sind.

2. Fällung der freien Base. Durch Zusatz von Alkali oder Alkalikarbonat entsteht eine milchige Trübung, die nicht zum Kristallisieren zu bringen ist.

3. Reaktion mit Goldchlorid. Mit einer Lösung von Goldchlorid entstehen in Lösungen von Scopolaminsalzen farrenblattartige Kristalle, negativ doppelbrechend, gerade auslöschend, einige Millimeter lang. Ein geringer Säuregrad durch Zufügen von Kaliumhydrosulfat zu dem Tröpfchen ist für die Ausbildung vorteilhaft. Die Kristalle zeigen nach dem Umkristallisieren aus Wasser einen Schmelzpunkt von 212 bis 214°.

4. Reaktion mit Brom (in Kaliumbromid). Mit Eders Reagens entstehen große, gerade auslöschende Nadeln mit negativer Doppelbrechung. Räuchern des Lösungstropfens mit Bromdämpfen nach Zusatz von etwas Kaliumbromid ist empfehlenswert. Gegenwart von wenig Säure schadet nicht. Am wertvollsten zur Identifizierung sind die Reaktion 4, dann Reaktion 3.

M. Wagenaar. Mikrochemische Reaktionen auf Homatropin. Pharm. Weekblad 65, S. 1213.

Nach Angabe verschiedener Konstanten der freien Base (Schmelzpunkt, Brechungsindices, Löslichkeitsverhältnisse, Kristallform) werden folgende Reaktionen mit Angabe der bezüglichen Literatur beschrieben.

1. Sublimation. Knapp bei Schmelzpunktstemperatur entstehen unter Verbreitung von Blumengeruch tröpfchenförmige, nicht kristallisierbare Beschläge.

2. Fällung in kristallinischer Form. Mit Alkalien und Alkalikarbonaten fallen nicht kristallisierbare Tröpfchen.

3. Reaktion mit Goldchlorid. 2%ige Goldchloridlösung bewirkt gelbe Trübung, allmählich entstehen gerade auslöschende, positiv doppelbrechende Kristalle. Gegenwart von wenig Säure stört nicht.

4. Reaktion mit Pikrolonsäure. Gesättigte Pikrolonsäurelösung gibt mit Homatropinsalzlösungen (1 : 100, 1 : 250) Trübung aber nur schwierig kristallinische Abscheidungen. Durch Zufügen von Alkohol zur Lösung entstehen beim allmählichen Verdampfen desselben sternförmige Kristallaggregate. Viel Säure verhindert die Reaktion.

5. Reaktion mit Pikrinsäure. Gesättigte Pikrinsäurelösung erzeugt zuerst gelbe Trübung, allmählich, besonders bei vorsichtigem Erwärmen entstehen rechteckige, gerade auslöschende, positiv doppelbrechende Kristalle. Zusatz von Alkohol wie vorher leistet auch hier gute Dienste.

6. Reaktion mit Jodlösung (in Kaliumjodid). Mit n/10-Jodlösung entstehen schön dichroitische (schwarz-lichtbraun) federförmige Kristalle, schiefe Auslöschung 26°. Vorsichtiges Erwärmen oder Zusatz von Alkohol vorteilhaft. Verdünnte Säuren stören nicht, es entstehen mehr vierkantige Kristalle.

7. Reaktion mit Brom (in Kaliumbromid). Mit Eders Reagens (1 Teil Br + 2 Teile K Br + 20 Teile H_2O) entstehen gelbe, blockförmige Kristalle, 250 μ lang, gerade auslöschend, negativ doppelbrechend. Zusatz von Kaliumbromid zur Lösung und Räuchern mit Brom gibt sehr schöne Resultate. Anwesenheit von wenig Säure unschädlich. Es folgen die Grenzen der Verdünnung und die kleinsten erfaßbaren Mengen in tabellarischer Anordnung. Nach der Güte der Reaktionen geordnet wären dieselben in der Reihenfolge Nr. 6, Nr. 7, Nr. 3, Nr. 5 und Nr. 4 einzuordnen. Ad. Mayrhofer.

M. Wagenaar. Mikrochemische Reaktionen auf Coffein. Pharm. Weekblad 65, S. 1334.

Nach Beschreibung der allgemeinen Eigenschaften und Konstanten der freien Base (Schmelzpunkt, Brechungsindices, Löslichkeit, Kristallform) werden nachstehende Reaktionen mit einschlägigen Literaturangaben beschrieben.

1. Sublimation. Coffein sublimiert in wasserfreier Form (bei ± 180°) in gerade auslöschenden, negativ doppelbrechenden Nadeln. Durch Anhauchen oder Räuchern mit Salzsäure kann das Sublimat umkristallisiert werden. Es entstehen lange, gerade auslöschende Nadeln und sechseckige, nicht doppelbrechende Platten. Auch Befeuchten des Sublimates mit Alkohol und Verdunstenlassen desselben gibt lange, gerade auslöschende Nadeln.

2. Coffein beim Umkristallisieren. Aus Wasser kristallisiert Coffein beim Abkühlen in langen, teils gerade, teils schief, teils gar nicht auslöschenden Nadeln. Die Kristalle sind stark positiv doppelbrechend. Aus Alkohol kristallisiert Coffein rechts auslöschend. Durch Aussalzen erhält man wasserfreie, sehr dünne, gerade auslöschende Nadeln. Zum Aussalzen kann Ammonsulfat, Ammoniumphosphat, Natriumacetat verwendet werden.

3. Reaktion mit Merkurichlorid. Beim Zufügen von kristallisierten $HgCl_2$ in die neutrale Coffeinlösung oder umgekehrt, entstehen aus Nadeln gebildete Rosetten und Sphärokristalle (über mehr als 0,5 mm lang), gerade auslöschend, negativ doppelbrechend. Freie Salzsäure verhindert die Reaktion.

4. Reaktion mit Goldchlorid. Kristallinisches Coffein (in Substanz oder als Sublimat) wird mit angesäuerter (verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure) 2- bis 5%iger Goldchloridlösung versetzt. Lange, zu Sternen gruppierte Nadeln, gerade auslöschend, negativ doppelbrechend.

5. Reaktion mit Platinchlorid. Kristallinisches Coffein wird mit wenig verdünnter Salzsäure und Platinchlorid eintrocknen gelassen. Baumförmig verzweigte, stark doppelbrechende Kristalle. Eine Mischung von Platinchlorid und Kaliumjodid wirkt günstiger auf die Kristallisation.

6. Reaktion mit Silbernitrat. Durch Einwirkung von Silbernitratlösung (5%ig) in schwach salpetersaurer Lösung entstehen nur kleine Kristalle. (Unterscheidung von Coffein und Theobromin.)

7. Reaktion mit Jodlösung (in Kaliumjodid). Beim Versetzen von Coffeinlösung mit Jodlösung für sich oder in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung entstehen tief schwarzbraune, aber sehr kleine Kristalle.

8. Reaktion mit Jodlösung (in Caesiumjodid). Zur Reaktion kann Reagens 5 (Anmerkung: Soll wahrscheinlich heißen 7), mit einem Kriställchen

Caesiumchlorid versetzt, verwendet werden. Zuerst schwache Fällung, nach Zusatz von verdünnter Essigsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure allmählich braune, schöne, negativ doppelbrechende Rosetten.

9. Reaktion mit Bromlösung. Coffeinlösung (1%ig) wird mit einigen kleinen Kristallen von Kaliumbromid und Kaliumbromat versetzt, mit einem Deckglas bedeckt und vom Rande verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure zugesetzt. Es bilden sich allmählich kurze Rosetten. Die einzelnen, dicken Kristalle zeigen im polarisierten Lichte Rot zweiter Ordnung, sind gerade auslöschend und negativ doppelbrechend. Mit dem Verdampfen des Broms verschwinden die Kristalle rasch.

10. Reaktion mit Kaliumwismuthjodid. (Reagens: 8 g Bismuth. subnitric. + 10 g Salpetersäure (30%ig) wird zugefügt einer konzentrierten Lösung von 27,2 g KJ in Wasser. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen KNO_3 wird auf 100 ccm aufgefüllt.)

Der rote Niederschlag besteht aus Rauten und Säulchen (20 μ lang) mit gerader Auslöschung und schönen Sternchen. Salzsäure hemmt die Reaktion, dagegen entstehen dabei größere Kristalle.

11. Reaktion mit Kaliumantimonjodid. (Reagens: 100 mg Antimonchlorid + 10 ccm Salzsäure ($12^1/_2$%ig) + $^1/_2$ g KJ. Beim Verdünnen mit Wasser Trübung, die beim Zufügen von Säure verschwindet.)

Mit Coffein entstehen besonders in der schwach erwärmten Lösung goldgelbe, gerade auslöschende Säulchen (50 μ lang). Daraus entstehen schöne gelbe, sternförmige Aggregate (100 μ lang), gerade auslöschend, negativ doppelbrechend. Die Grenzen der Verdünnungen sowie die kleinsten erfaßbaren Mengen werden für die einzelnen Reaktionen angegeben.

Bezüglich ihrer Verwendbarkeit wurde folgende Reihung getroffen. Am besten verwendbar Nr. 3 und Nr. 8, dann folgen Nr. 4, Nr. 2, Nr. 9, Nr. 10 und Nr. 11. Wenig diagnostischen Wert haben Nr. 5 und Nr. 6.

Ad. Mayrhofer.

M. Wagenaar. Reaktionen auf Theobromin. Pharm. Weekblad 66 (1929), S. 1.

Nach Angabe des Schmelzpunktes, der Brechungsindices (1,51, 1,74), Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, der Kristallform und der Sublimationstemperatur werden folgende Reaktionen besprochen.

Das dicht flockige Sublimat besteht aus gerade auslöschenden Nadeln, die durch Umkristallisieren aus Aceton eine Länge von 1 mm erreichen können. Aus Lösungen des Theobromins in Ammoniak oder Kaliumhydroxyd fallen mit Natriumacetat körnige Kristallaggregate, 30 μ Durchmesser. Durch Lösen in sehr verdünnter Kali- oder Natronlauge und nachfolgendes Zufügen eines Tröpfchens verdünnter Essigsäure entstehen stabförmige, häufig zu Bündeln vereinigte Kristalle, 50 bis 100 μ lang, gerade auslöschend, positiv doppelbrechend. Auflösungen von Theobromin in Natronlauge (durch Lösen von n/10 NaOH und Verdünnen der Flüssigkeit auf 1% Theobromingehalt) geben mit schwacher Essigsäure oder Mineralsäure auch mit mäßig starker Lösung von Merkurichlorid (2 bis 5%ig) aus Nadeln geformte Rosetten und Sphärolithen mit schiefer Auslöschung. Mit Goldchlorid bei Gegenwart von verdünnter Schwefel-

säure entsteht in der Lösung von Theobromin in Natronlauge zuerst ein amorpher Niederschlag, allmählich bilden sich Kristallsterne. Goldbromid erzeugt bei Gegenwart von Natriumbromid und etwas verdünnter Schwefelsäure dunkelbraune Kristallbündel. Die Reaktionen mit Silbernitrat nach Behrens und Tunmann, besonders zur Unterscheidung von Coffein werden beschrieben. Jodlösung (in Kaliumjodid) gibt mit Theobromin in salzsaurer oder salpetersaurer Lösung 400 μ lange, schön dichroitische Kristalle. Besonders schöne Fällungen entstehen beim Mischen der Theobrominlösung mit einem Tröpfchen verdünnter Salzsäure und einem Kriställchen Kalium- oder Natriumjodid und nachheriges Räuchern über einem Fläschchen mit Jodkristallen. Zugabe von Caesiumchlorid bewirkt keine Verbesserung der Kristallisation. Zur Durchführung der Reaktion mit Bromlösung (in Kaliumbromid) wird empfohlen, die Theobrominlösung mit Salzsäure schwach anzusäuern, Kalium- oder Natriumbromid zuzusetzen und über starkem Bromwasser zu räuchern. Es entstehen schöne gelbe, gerade auslöschende, positiv doppelbrechende Kristalle, bis 1 mm lang. Wird die Theobrominlösung mit Bromkalium oder Natriumbromid und Kaliumbromat versetzt, so entstehen nach Zusatz von verdünnter Salzsäure strohgelbe Kristalle. Caesiumchlorid verbessert die Reaktion nicht. Mit einem Tröpfchen Kaliumwismuthjodid entstehen in der Theobrominlösung nach dem Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure und gelindem Erwärmen rote, sechskantige Säulchen und garbenförmige Bündel, gerade auslöschend, negativ doppelbrechend. Theobrominlösung gibt mit einem Tröpfchen Kaliumantimonjodidreagens (siehe Coffein) besonders in der erwärmten Lösung gelbe Stäbchen und Sterne, 400 μ lang, gerade auslöschend, negativ doppelbrechend. Zum Schlusse folgt in tabellarischer Form die Angabe der Verdünnungsgrenzen und der kleinsten erfaßbaren Mengen für die einzelnen Reaktionen. Ad. Mayrhofer.

M. Wagenaar. Beiträge zur Mikrochemie des Theophyllins (1—3 Dimethylxanthin). Pharm. Weekblad 66, S. 131.

Nach Angabe des Schmelzpunktes, der Löslichkeit und der Kristallform werden folgende Reaktionen besprochen. Bei der Sublimation entstehen dichte Beschläge von sehr kleinen Nadeln. Durch Anhauchen erhält man daraus rasch schöne Nadeln, 100 μ lang, mit schiefer Auslöschung. Aus der Lösung in Natronlauge fällt Zusatz von Ammoniumsulfat mehrere Millimeter lange Nadeln mit schiefer Auslöschung, häufig deutlich zugespitzt. Aus einer Lösung von Theophyllinnatrium fällt eine Lösung von Merkurichlorid (2 bis 5%ig) sternförmig gruppierte Nadeln mit gerader Auslöschung, negativ doppelbrechend. Aus schwach essigsaurer Lösung entstehen mit Quecksilberchlorid vierkantige, bedeutend kleinere Rauten. Theophyllinnatriumlösung gibt mit neutraler Goldchloridlösung nur langsam Kristallfällungen. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure verwandelt sich der Niederschlag in schöne, bis 2 mm lange Bündel von gerader Auslöschung und negativer Doppelbrechung. Versetzt man Theophyllinnatriumlösung eventuell mit KBr, säuert schwach an, erhitzt vorsichtig und setzt ein Tröpfchen Goldchloridlösung zu, so entstehen gelbe Kristallnadeln des Chlorids, braune Kristallnadeln des Bromids. Die Reaktion mit Jodlösung erinnert etwas an die mit Coffein. Am besten gelingt die Reaktion nach Versetzen mit einem Tröpfchen Salzsäure, geringem Anwärmen und

darauffolgenden Zusatz von wenig Jodlösung. Die Kristalle bestehen aus typischen kleinen Rauten mit einem spitzen Winkel von 53°. (Auslöschung längs der Diagonale). Zusatz von Caesiumchlorid hat keine günstige Wirkung auf die Kristallbildung. Zwecks Durchführung der Reaktion mit Bromlösung wird Theophyllinnatriumlösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, mit KBr oder NaBr versetzt und mit Bromwasser geräuchert. Es entstehen gelbe Nadeln, gerade auslöschend, negativ doppelbrechend. Mit Kaliumwismuthjodid entstehen schöne rote Fällungen, besonders wenn die Theophyllinnatriumlösung mit einem Tröpfchen verdünnter Salzsäure erwärmt und dann mit wenig Reagens versetzt wird. Es entstehen kleine, rote Rauten, 10 μ groß. Mit Kaliumantimonjodid entstehen bei der gleichen Ausführung der Reaktion wie bei Kaliumwismuthjodid gelbe, gerade auslöschende, negativ doppelbrechende Kristalle. Es folgt in einer Tabelle die Angabe der für die einzelnen Reaktionen geltenden Verdünnungs- und Erfassungsgrenzen. Empfohlen werden besonders die Reaktionen mit Merkurichlorid, dann die Fällungen mit Jodlösung und Bromlösung.

Ad. Mayrhofer.

M. Wagenaar. Mikrochemische Reaktionen auf Chinin. Pharm. Weekblad 66, S. 177.

Nach Angabe des Schmelzpunktes, der Brechungsindices (1,58, 1,57), der Löslichkeitsverhältnisse und Kristallform werden folgende Reaktionen beschrieben.

Bei der Sublimation entstehen mikrokristallinische Sublimate der wasserfreien Base, die nur schwer zur Kristallisation zu bringen sind. Sublimationstemperatur ± 175°. Das Sublimat wird dabei wahrscheinlich zersetzt, da einige der Reaktionen (Herapatitreaktion) mißlangen. Bei im Vakuum hergestellten Sublimaten gelingt die Reaktion. Natriumbikarbonat fällt aus dem gelösten salzsauren Salze Sterne und Stäbchen, 50 μ lang, gerade auslöschend, positiv doppelbrechend. Schöne Fällungen entstehen mit Ammoniumkarbonat und Ammoniumbikarbonat. Ebenso geben Ammoniumphosphat, -arsenat und andere alkalisch reagierende Salze aus bündelförmig angeordneten Kristallen bestehende Niederschläge mit gerader Auslöschung und positiver Doppelbrechung. Durch Versetzen einer Chininsalzlösung mit einigen Kriställchen Alkalisulfat entstehen sternförmig gruppierte Kristallnadeln mit gerader Auslöschung und positiver Doppelbrechung. Selenate geben ähnliche Kristallbildungen wie die Sulfate. Die Herapatitreaktion mit Jodjodkali und Schwefelsäure nach Behrens sowie Van Leersum werden besprochen und folgende Ausführung der Reaktion empfohlen. Der chininhaltige Lösungstropfen oder Abdampfrückstand wird mit einem Tröpfchen eines Gemisches gleicher Teile Wasser, Aceton und 30%iger Essigsäure gut verrührt, hierauf mit einem Tröpfchen Jodjodkalilösung und einigen Kriställchen Natriumsulfat versetzt. Es entstehen rhombische, sehr schön dichroitische Platten, stark positiv doppelbrechend, in Dicke und Farbe sehr verschieden. Jodjodkali und Selensäure liefert bei gleicher Ausführung von den Jodchininsulfatkristallen schwer zu unterscheidende Gebilde. Nitroprussidnatrium gibt mit Chininhydrochlorid anfangs amorphe Fällungen, bei sehr vorsichtigem Erhitzen entstehen sternförmige Aggregate mit schönen Polarisationsfarben, von negativer Doppelbrechung und gerader Auslöschung. Kalium-

ferricyanid fällt in salzsaurer Lösung schön geformte Kristalle. Infolge häufiger Uebersättigung ist Kratzen vorteilhaft. Durch Anwendung von fein gepulvertem Kaliumbisulfat statt Säure wird diesem Uebelstand abgeholfen. Lösliche Rhodanide geben mit Chininsalzen kristallinische Verbindungen. Kaliumbichromat, weniger Kaliumchromat geben ebenso wie viele Alkalisalze von aliphatischen Säuren Kristallfällungen. Das Ammoniumsalz der Mekonsäure fällt sternförmige Kristallgebilde, mit dem Ammoniumsalz der Mellithsäure bilden sich moosartige Kristallaggregate, mitunter von brauner Farbe. Als weitere mikrochemische Fällungsmittel werden Phenol und Dioxybenzole, sowie Goldchlorid, Merkurichlorid und Ferrocyankalium genannt. Die Grenzverdünnungen und kleinsten erfaßbaren Mengen werden für die einzelnen Reaktionen in einer Tabelle angeführt. Ad. Mayrhofer.

M. Wagenaar. Mikrochemische Reaktionen auf Chinidin. Pharm. Weekblad 66, S. 197.

Nach Angabe des Schmelzpunktes, der Brechungsindices (1,54, 1,70), Löslichkeitsverhältnisse, Kristallform werden nachfolgende Reaktionen besprochen.

Bei der Sublimation entstehen amorphe Beschläge, die aber durch Lösen in Aceton und Wasser und Verdampfen der Lösung in feder- und rautenförmige Kristallaggregate übergeführt werden können. Aus einer heißen Lösung von Chinidinhydrochlorid kann durch Zusatz von einem Tröpfchen Ammoniak und einem Körnchen Ammoniumkarbonat die freie Base in sägeförmig gezähnten Rauten (spitzer Winkel 65°, Auslöschung in der Diagonale, positive Doppelbrechung) erhalten werden. Empfindlicher kann die Reaktion durch Impfen des Bikarbonats mit gefälltem kristallinischem Alkaloid (in homöopathischer Verreibung 1 : 100.000) gestaltet werden. Auch indifferente Verreibungen des Alkaloids mit NaCl und K_2SO_4 wurden erfolgreich verwendet. Aus neutralen oder schwach essigsauren Lösungen fällt Alkalijodid unvollkommen ausgebildete Kristalle von Hydrojodid mit gerader Auslöschung, positiver Doppelbrechung und einem spitzen Winkel von 81°. Alkalibromid erzeugt in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung zuerst milchige Trübung, nach vorsichtigem Erwärmen bilden sich dem Jodid ähnliche Kristalle. Fällungen werden noch beschrieben mit Alkalirhodanid, Kaliumferrocyanid (zuerst Trübung, nach vorsichtigem Erwärmen Kristallbildung), Goldchlorid (empfindlicher nach Zusatz von Kalium- oder Natriumbromid), Mekonsäure, Mellithsäure, Trioxybenzoesäure (die drei letzteren wurden in Form der Ammoniumsalze zugesetzt). Es folgen zum Schlusse in einer Tabelle die Grenzen der Verdünnungen und die kleinsten erfaßbaren Mengen für die einzelnen besprochenen Reaktionen.

Ad. Mayrhofer.

M. Wagenaar. Mikrochemische Reaktionen auf Cinchonin. Pharm. Weekblad 66, S. 250.

Nach Angabe des Schmelzpunktes, der Brechungsindices (1,69, 1,56), der Löslichkeitsverhältnisse, Kristallform, der Sublimationstemperatur (unter 250°) werden folgende Reaktionen beschrieben.

Bei der Sublimation entstehen lange, gerade auslöschende, positiv doppelbrechende Nadeln. Das Sublimat ist langsam löslich in verdünnter Salz-

säure. Durch Ammoniak und Ammonkarbonat kann diese Base in Rosetten und tafelförmigen Blättchen gefällt werden. Fällungen geben auch Natriumborat, Natriumphosphat, Kaliumcyanid, ebenso Kaliumnitrit. Aus einem Gemisch von Cinchoninchlorhydrat- und Kaliumchromatlösung entstehen gelbe Sterne und dichte Kristallaggregate, bald bilden sich die farblosen Kristalle des freien Alkaloids, durch gelindes Erwärmen wird die Reaktion beschleunigt. Im polarisierten Lichte sind die Chromatkristalle matt und glanzlos, die Kristalle des freien Alkaloids schön doppelbrechend. Als Reaktionen werden noch angeführt die Fällungen mit Kaliumferrocyanid (aus salzsaurer, salpetersaurer oder phosphorsaurer Lösung), mit Kaliumferricyanid (Sensibilisierung durch Zusatz einer Verreibung Cinchoninhydrochlorid und Kaliumferricyanid 1 : 10.000), Gentisinsäure (als Ammoniumsalz), Ammoniumrhodanid, Platinchlorid, Merkurichlorid. Zum Schlusse werden in einer Tabelle die Grenzen der Verdünnungen und die kleinsten erfaßbaren Mengen für die einzelnen Reaktionen angegeben.

Ad. Mayrhofer.

M. Wagenaar. Mikrochemische Reaktionen auf Cinchonidin. Pharm. Weekblad 66, S. 261.

Nach Angabe des Schmelzpunktes, der Brechungsindices (1,68, 1,62), der Löslichkeitsverhältnisse und Kristallform werden folgende Reaktionen besprochen.

Bei der Sublimation bilden sich bei ± 200° gut ausgebildete, gerade auslöschende, sternförmig gruppierte Nadeln. Aus Cinchonidinsalzen wird die freie Base am vorteilhaftesten mit Ammoniumkarbonat und Ammoniumbikarbonat gefällt. Es bilden sich meist zugespitzte, gerade auslöschende, positiv doppelbrechende Kristalle (mit einem Winkel von 130°). Natriumphosphat, ebenso Borax fällt Kristallbündel. Kaliumcyanid, Natriumkarbonat, Kaliumnitrit fällen ebenfalls das freie Alkaloid, allerdings in weniger schöner Ausbildung. Mit Kaliumchromat entstehen Kristallsterne des Chromats, rasch scheidet sich das Alkaloid kristallinisch ab. Sehr schön ist die Verschiedenheit der Farben, besonders im polarisierten Licht. Kristallinische Niederschläge entstehen auch mit Alkalisalzen organischer Säuren (Natriumformiat, Acetat, Propionat, Oxalat, Malat, Succinat und Tartrat), mit Natriumbenzoat, Natriumsalicylat, mit Phenolen (Phenolwasser, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin), mit Ammoniumrhodanid, Pikrinsäure, Platinchlorid, mit den Ammoniumsalzen der Mellithsäure und Paranitrophenylpropionsäure. Kaliumferricyanid gibt mit Cinchonidinsalzen in salpetersaurer Lösung Kristallfällungen isomorph denen von Cinchonin. Die Reaktion kann wie bei Cinchonin durch eine Verreibung von Cinchonin und Ferricyankali beschleunigt werden. Es folgen in einer Tabelle die Grenzverdünnungen und kleinsten erfaßbaren Mengen für die einzelnen Reaktionen. Ad. Mayrhofer.

M. Wagenaar. Mikrochemische Reaktionen auf Physostigmin. Pharm. Weekblad 66, S. 381.

Nach Angabe des Schmelzpunktes, der Brechungsindices (1,66, 1,54), der Löslichkeitsverhältnisse und Kristallform werden folgende Reaktionen besprochen.

Eine Lösung von Physostigminsulfat gibt mit Natriumsalicylat Kristallfällungen von schönen Rauten und Sechsecken mit positiver Doppelbrechung und Auslöschung in der Diagonale. Verzögerungen in der Kristallabscheidung können durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat beschleunigt werden. Mit Goldchlorid entsteht in saurer Lösung ein braunroter Niederschlag. Die Fällung gelingt am besten, wenn man den schwach salzsauren Lösungstropfen des Physostigminsulfats auf der einen Seite mit einem Kriställchen NaBr, auf der entgegengesetzten Seite mit einem Tröpfchen $AuCl_3$-Lösung versetzt. Durch Diffusion bilden sich zuerst Tröpfchen, dann schöne, braune Prismen. Es folgen zum Schlusse in einer Tabelle die Angaben der Verdünnungsgrenzen und der kleinsten erfaßbaren Mengen für die beschriebenen Reaktionen.

Ad. Mayrhofer.

M. Wagenaar. Mikrochemische Reaktionen auf Piperin. Pharm. Weekblad 61, S. 405.

Nach Anführung des Schmelzpunktes, der Brechungsindices (1,70, 1,55) und der Löslichkeitsverhältnisse werden folgende Reaktionen besprochen.

Umkristallisieren mit 30%iger Essigsäure. Man löst den Abdampfrückstand unter Erwärmen in möglichst wenig 30%iger Essigsäure. Nach dem Abkühlen, bei sehr kleinen Mengen durch Aussalzen mit Natriumacetat entstehen prismatische Kriställchen, scharf auslöschend (Auslöschungswinkel 37°). Umkristallisieren aus Aceton. Das Alkaloid (Verdampfungsrückstand) wird mit einem Tröpfchen Aceton befeuchtet, hierauf mit Wasser verdünnt. Zuerst entstehen Tröpfchen, rasch bilden sich (Beschleunigung durch Kratzen) zahlreiche Kristallnadeln mit schiefer Auslöschung (Auslöschungswinkel 37°). Auf diese Weise können Mengen von 50 µg noch nachgewiesen werden.

Ad. Mayrhofer.

Josef B. Niederl. Eine mikroanalytische Dampfdichtebestimmungsmethode. Zeitschr. f. analyt. Chemie 77 (1929), 169.

Das Prinzip der Methode ist das gleiche wie bei den Methoden von A. W. Hofmann und V. Meyer. Die zu untersuchende Substanz wird derart verdampft, daß die Dämpfe die Verdrängung einer äquivalenten Menge Sperrflüssigkeit (Hg) bewirken. Die verdrängte Sperrflüssigkeit kann gemessen oder gewogen werden. Unter Anwendung entsprechender Korrekturen für Druck und Temperatur sowie für die Ausdehnungskoeffizienten der Sperrflüssgkeit und des Gefäßes — letztere sind in einem Blindversuch zu ermitteln — kann dann die Berechnung des Volumens und damit des Molekulargewichtes der Flüssigkeit durchgeführt werden.

Bezüglich der Beschreibung des Apparates (mit 2 Abbildungen), der Methode sowie der Berechnung sei auf das Original verwiesen.

Der Verfasser kündigt weitere Versuche über die Verwendung dieser Methode für hochsiedende Substanzen an. Beaucourt.

J. Schwaibold. Ueber eine neue Methode zur Bestimmung von Jod (Halogen) in organischen Substanzen. Chem.-Ztg. 53 (1929), 22.

Die üblichen Methoden von Liebig, Carius und Pregl sind nicht

anwendbar, wenn Substanzen mit geringem Halogengehalt geprüft werden sollen, was namentlich bei physiologisch-chemischen und biochemischen Untersuchungen öfters der Fall ist. Das in diesen Fällen gebräuchliche Verfahren der Veraschung im offenen Gefäß bei Gegenwart von alkalischen Stoffen hat Abscheidung von schwer verbrennlicher Kohle zur Folge und kann zu Verlusten an Halogen Veranlassung geben, sowohl bei der ursprünglichen Veraschung und der Verbrennung der abgeschiedenen Kohle, als auch bei dem weiterhin noch vorzunehmenden Erhitzen. Solche Verluste mit Sicherheit zu vermeiden, ist der Zweck des im folgenden näher beschriebenen Verfahrens.

Die trockene Substanz wird in einem Porzellan- oder Nickelschiffchen in ein sehr schwer schmelzbares Glasrohr von 90 cm Länge und 20 bis 30 mm Durchmesser, deren eines Ende auf 3 mm ausgezogen ist, eingebracht. Flüssigkeiten müssen erst eingetrocknet werden (am besten im Verbrennungsrohr selbst), und zwar saure erst nach Zugabe von reinstem KOH bis zur schwach alkalischen Reaktion. Zwischen Schiffchen und Schnabel befindet sich ein Platinkontakt. An den Schnabel schließen sich zwei gut wirksame Waschflaschen an, welche mit einer sehr verdünnten jodfreien Kaliumkarbonatlösung beschickt sind (im allgemeinen genügen 20 bzw. 10 Tropfen einer gesättigten K_2CO_3-Lösung in der ersten bzw. zweiten Absorptionsflasche). Zu Beginn der Analyse wird die Röhre mit gereinigtem Sauerstoff (Kalilauge, Natronkalk) gefüllt, der Platinkontakt auf Rotglut gebracht und die Substanz von der dem Kontakt zugekehrten Seite her langsam erhitzt. Es erfolgt je nach der Substanz entweder spontane Zündung und ein langsames Abbrennen, worauf die noch nicht verbrannten Anteile durch Erhitzen vollständig oxydiert werden, oder es kommt zu keiner Zündung; in letzterem Falle wird die Substanz durch fortschreitendes Erhitzen allmählich verbrannt. Die Verbrennung und der Gasstrom müssen so geleitet werden, daß keine Dämpfe oder Rauch am Ende der Röhre sichtbar werden.

Nach beendeter Verbrennung werden die Waschflaschen quantitativ entleert und die Verbrennungsröhre ausgewaschen. Die Flüssigkeit (welche alkalisch reagieren muß) wird eingedampft, wobei darin anfangs auch das Schiffchen ausgekocht wird. Nachdem das Wasser größtenteils verdampft ist, wird filtriert (Rückstand muß jodfrei sein; bei unbekannten Substanzen prüfen). Die Lösung, die klar und vollkommen farblos sein muß, wird je nach der Menge des zu erwartenden Jods verschieden weiter untersucht. Sind größere Mengen vorhanden, so wird ein aliquoter Teil nach Winkler (Ztschr. f. angew. Chem. 1916, Bd. 29, S. 342) titriert. Liegen sehr geringe Mengen vor, so muß die gesamte Lösung eingedampft werden. Aus dem noch wasserhaltigen Rückstand wird das Jod nach v. Fellenberg (Biochem. Ztschr. 1924, Bd. 152, S. 116) mit Alkohol extrahiert und nach dem Abdestillieren des Alkohols nach Winkler bestimmt.

Bei größeren Substanzmengen können infolge unvollkommener Verbrennung zu Beginn der Analyse weiße Dämpfe in die Vorlage gelangen. In diesem Falle muß vor der Extraktion der Rückstand in einer Platinschale über kleiner Flamme erhitzt werden, wodurch in kürzester Zeit ein vollkommen weißer Rückstand erhalten wird, der dann weiter behandelt werden muß.

Bei der Verbrennung von eiweißreichen Substanzen entstehen Stickoxyde, welche in der Vorlage absorbiert werden, ohne die Untersuchung zu

beeinträchtigen, da nach der Vorbereitung zur Titration etwa noch vorhandene Nitrite durch Cl_2 beseitigt werden.

Anwendungsbeispiele für Schilddrüsensubstanz, Milch, Harnproben und Hochmoorboden im Original. Beaucourt.

E. Berl, K. Hofmann und **R. Bemmann.** Ueber ein schlauchloses Nitrometer für halbmikrochemische Arbeitsweise. Chem. Fabrik 1929, 359.

Der von M. W. Herbig, Darmstadt, zu beziehende Apparat besitzt außer dem Verzicht auf Schlauchmaterial den Vorteil, relativ wenig Quecksilber zu benötigen. Er gestattet mit geringen Einwaagen, je nach dem Stickstoffgehalt 35 bis 40 mg (KNO_3, Zellulosenitrat, Blättchenpulver) bzw. 60 bis 70 mg (Silbernitrat), zu arbeiten. Da die Menge der Schwefelsäure in diesem Nitrometer im Verhältnis zur Menge des Stickoxydes ziemlich groß ist, muß der Löslichkeit des letzteren in der Schwefelsäure durch Anbringung einer Korrektur Rechnung getragen werden. Die Handhabung des Apparates erscheint auf den ersten Blick infolge der nötigen verschiedenen Einstellungen von vier Hähnen etwas kompliziert, ermöglicht aber andererseits (mittels Normalschliffes auswechselbare Becherchen sind vorgesehen) eine rasche Durchführung von Serienanalysen, was für den Fabriksbetrieb von Wichtigkeit sein kann.

Bezüglich der Beschreibung des Apparates und der Arbeitsweise sei auf das Original verwiesen. Dort findet sich auch eine die Löslichkeit des Stickoxydes in Schwefelsäure von verschiedenen Konzentrationen darstellende Kurve. Beaucourt.

L. v. Zombory. Ueber die quantitative Mikro-Strontium-Bestimmung. „Technika" 5, 1929, 148, Budapest, Ungarn.

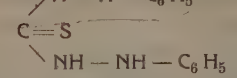
Der Verfasser bestimmt das Strontium als $SrCO_3$ mit Ammoniak und warmer Ammonkarbonatlösung. Der Niederschlag wurde in ein Pregl'sches Filterröhrchen filtriert, im Regenerierungsblock bei 150° C getrocknet. Zur Kontrollbestimmung wurde das in einem Pt-Schiffchen abgewogene Sr-Salz (zirka 3 mg) mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure, in Pregls Mikromuffel vorsichtig erhitzt und als Strontiumsulfat gewogen. Zombory.

O. Kropf. Nachweis kleiner Mengen Vanadin. Chem.-Ztg. 53 (1929), 674.

Für den Nachweis von Vanadin ist Wasserstoffsuperoxyd genügend empfindlich (bis 1 : 84.000 erreichbare Empfindlichkeit), doch ist auch Bleiazetat nach Fölsner (siehe Mikrochemie 7 (1929), 268, Referate) als Reagens geeignet. In Stahlwerkslaboratorien dürfte dieses Reagens aber kaum Eingang finden, da nur selten reine Vanadinstähle zur Untersuchung kommen und in den Spezialstählen neben Vanadin auch Molybdän und Wolfram enthalten sind, welche Metalle mit Bleiazetat Fällungen von Bleimolybdat bzw. Bleiwolframat geben. Bei einem Stahl mit einem Gehalt von 0,02% Vanadin ist dieses durch die Gelbfärbung mit H_2O_2 ohneweiters nachzuweisen, nur muß ein kleines Flüssigkeitsvolumen (etwa 50 ccm) verwendet werden. Reif.

H. Fischer. Ueber den Nachweis von Schwermetallen mit „Dithizon" (Diphenylthiokarbazon).

Das Dithizon (Diphenylthiokarbazon) bildet mit den Elementen der Nebengruppen des periodischen Systems innere Komplexverbindungen, die intensive Färbung zeigen, in Wasser unlöslich, dagegen in vielen organischen Solventien löslich sind. Diese Fähigkeit des Dithizons



läßt sich analytisch zum Nachweis einiger Metalle mittels empfindlicher Farbenreaktionen verwerten. Die Ausführung der Probe geschieht so, daß die wässerige, annähernd neutrale Metallsalzlösung mit einer sehr verdünnten Lösung von Dithizon in Schwefelkohlenstoff geschüttelt wird. Die vorher grüne CS_2-Lösung des Dithizons zeigt dabei charakteristische Farbenumschläge; zum Beispiel bei Gold nach Gelb, bei Kupfer nach Braun, bei Zink nach Purpur usw. Durch Auswahl der Reaktionsbedingungen kann der Nachweis für manche Metalle zu einem spezifischen gemacht werden, wodurch es gelingt, Au neben Ag, Cu, Pb zu erkennen. Aehnlich lassen sich Ag und Cu neben anderen Metallen nachweisen. Führt man die Schüttelreaktion bei Gegenwart von KCN aus, so kann Dithizon als Spezialreagens für Pb und Sn gebraucht werden. Um Co neben Ni nachzuweisen, wird in ammoniakalischer oder alkalischer Lösung gearbeitet. Reif.

H. D. Barnes. Eine empfindliche Farbreaktion für Magnesium. Journ. South African chem. Inst. 11 (1928) 67; durch Chem. Zentralbl. 100, II (1929) 196.

Verfasser prüft den Mg-Nachweis von Kolthoff, wonach Rotfärbung mit Titangelb (Thiazolgelb) und Natronlauge eintritt, mit dem homologen Farbstoff Claytongelb nach. Es entsteht mit Mg-Lösungen eine orangegelbe bzw. ziegelrote Färbung. Reif.

Wm. L. Ruigh. Ein empfindlicher Nachweis für Magnesium. Journ. Americ. chem. Soc. 51 (1929) 1456; durch Chem. Zentralbl. 100, II (1929) 331.

Das von Suitsu und Okuma (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 29 (1926), 132) vorgeschlagene o, p-Dioxyazo-p-nitrobenzol zum Mg-Nachweis wird vom Verfasser empfohlen. Die Darstellung des Reagens erfolgt durch Diazotieren von Nitranilin und Kuppeln in natronalkalischer Lösung mit Resorzin. Zur Prüfung auf Mg wird die schwach salzsaure Probelösung mit einem Tropfen der Reagenslösung versetzt. Beim Alkalischmachen der Lösung erscheint der charakteristische himmelblaue Lack; 0,05 mg Mg ist so noch nachweisbar. NH_4-Salze stören die Reaktion, sie müssen durch Abrauchen entfernt werden. Ni- und Co-Salze geben gleichfalls einen blauen Lack. Reif.

E. Eegriwe. Beiträge zum Nachweis von Magnesium mittels Farbstoffreagenzien. Ztschr. f. anal. Chem. 76 (1929), 354.

Außer den bisher bekannten Farbstoffreagenzien (Chinalizarin und Titangelb A) können auch einige symmetrisch gebaute Diazofarbstoffe zum Mg-Nachweis verwendet werden. Aus ihren alkalischen Lösungen werden diese

Farbstoffe durch $Mg(OH)_2$ unter Aenderung der Färbung adsorbiert, zum Beispiel bei Toluylenorange R ist der Farbenübergang von Gelb in Orangegelb, bei Benzopurpurin von Orangegelb in Rosa, bei Alizarincyanin 3R von Violett in Blau usw.

E. **Eegriwe.** Beiträge zum Nachweis des Aluminiums mittels Farbstoffreagenzien. Ztschr. f. anal. Chem. 76 (1929), 438.

Den besten Nachweis des Al neben Fe gestattet Eriochromcyanin R, ein Oxyderivat der Triphenylmethanfarbstoffreihe. Die orangegelbe Lösung dieses Farbstoffes wird durch Al und 2n NaOH blauviolett, auf Zusatz von 0,2n CH_3COOH gelb und nach einigen weiteren Tropfen CH_3COOH violettrosa bis violettrot gefärbt. Reif.

F. **Oberhauser** und **J. Schormüller.** Eine neue empfindliche Reaktion auf Kieselsäure. Ztschr. f. anorg. Chem. 178 (1929), 381.

Die Alkalisilikatlösung wird mit ungefähr 10 ccm einer 10%igen neutralen Ammonmolybdatlösung versetzt und durch tropfenweises Zugeben von verdünnter CH_3COOH, HCl oder H_2SO_4 schwach angesäuert. Zu diesem Gemisch fügt man eine frisch bereitete alkalische Stannitlösung (hergestellt aus wenig $SnCl_2$ und einem großen Ueberschuß an NaOH) hinzu, und zwar in der Kälte in einem Guß. Bei Anwesenheit von Kieselsäure zeigt sich eine Dunkelblaufärbung der Lösung, hervorgerufen durch eine niedere Oxydationsstufe des Molybdäns. Empfindlichkeit des Si-Nachweises 1 : 1,000.000. Reif.

F. **Feigl** und **P. Krumholz.** Nachweis von Wismutspuren durch die induzierte Reduktion von Blei. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 62 (1929), 1140.

Alkalische Stannitlösung scheidet aus Wismutsalzlösungen elementares Wismut ab, auch Bleisalze werden durch alkalische Stannitlösung zu metallischem Blei reduziert, doch erfolgt diese Reduktion nur langsam, bzw. bei Erwärmung. Sie wird aber durch einen Zusatz von Wismutsalzen außerordentlich beschleunigt, es wirkt das nach der Gleichung

$$2\,Bi(OH)_3 + 3\,Sn(ONa)_2 = 2\,Bi + 3\,SnO(ONa)_2 + 3\,H_2O$$

ausgeschiedene Wismut als Kristallisationskeim für das langsam entstehende Blei. Man kann die Induktion der Bleireduktion durch bereits sehr geringe Wismutmengen zu einem empfindlichen Wismutnachweis verwerten, Erfassungsgrenze 0,02 µg. Ausführung der Probe: 1 ccm der salzsauren Lösung wird mit zwei Tropfen einer 3%igen Bleiazetatlösung und 3 ccm einer Stannitlösung versetzt. Es entsteht nach kurzer Zeit eine deutliche Braunfärbung durch abgeschiedenes Blei. Die Stannitlösung wird durch Vermischen gleicher Volumina 25%iger NaOH und einer Lösung von 5 g $SnCl_2$ in 5 ccm konzentrierter HCl und 90 ccm H_2O kurz vor dem Gebrauch bereitet. Um Bi neben Cu nachzuweisen, wird die salzsaure Lösung mit 25%iger NaOH bis zum Ausfallen des $Cu(OH)_2$ versetzt, der Niederschlag durch tropfenweisen Zusatz von 5%iger KCN-Lösung gelöst und nachher ein Tropfen der 3%igen Bleiazetatlösung und 3 ccm Stannitlösung hinzugefügt. Ist ein Bleierz auf Bi zu prüfen, so wird 0,1 g desselben in HNO_3 gelöst, zur Trockne eingedampft, mit 1 ccm konzentrierter HCl aufgenommen, mit 10 ccm H_2O verdünnt und das abge-

schiedene $PbCl_2$ filtriert. Das Bi kann in der erhaltenen Lösung wie oben nachgewiesen werden. Reif.

G. Denigès. Natriumwolframat als mikrochemisches Reagens auf Barium. Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 67 (1929), 4; durch Chem. Zentralbl. 100, II (1929), 74.

Eine 1%ige Natriumwolframatlösung gibt mit Bariumionen langgezogene, an den Enden abgestumpfte Oktaeder, deren Mitte stark lichtbrechend ist. Empfindlichkeit 0,5 g $Ba^{\cdot\cdot}$/Liter = 0,005 mg. $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$ werden erst bei höheren Konzentrationen gefällt und geben Sphärokristalle. Um $BaSO_4$ zu identifizieren, wird eine Spur davon eine halbe Minute am Platindraht etwa 1 cm über dem inneren blauen Kegel der Bunsenflamme erhitzt, wobei es durch den H_2 und die Kohlenwasserstoffe der Flammengase reduziert wird. Der Glührückstand wird mit dem Reagens benetzt und so das Ba nachgewiesen. Reif.

R. Gemmill, R. Brackett und C. R. McCrosky. Ein Bestätigungsnachweis für Aluminium und Zink. Journ. Americ. chem. Soc. 51 (1929), 1062; durch Chem. Zentralbl. 100, II (1929), 1042.

Verfasser bemerken, daß sie mit dem von Panganiban und Soliven (Journ. Americ. chem. Soc. 50 (1928), 2427) angegebenen mit $Co(NO_3)_2$-Lösung getränkten Asbestfaserchen gute Erfahrungen gemacht haben; es ließen sich 0,2 mg Al bzw. 0,5 mg Zn nachweisen. Reif.

E. R. Caley. Ein neues qualitatives Reagens auf Natrium. Journ. Americ. chem. Soc. 51 (1929), 1965; durch Chem. Zentralbl. 100, II (1929), 1329.

Verfasser ersetzt in dem Na-Nachweis als Tripelsalz mit Uranylazetat und Magnesium- bzw. Zinksalz das zweiwertige Metall durch Co. Das Reagens wird bereitet aus 40 g kristallisiertem Uranylazetat, 30 g Eisessig und 500 ccm H_2O (Lösung I) und aus 200 g kristallisiertem Kobaltazetat, 30 g Eisessig und 500 ccm H_2O (Lösung II). Lösung I und II werden getrennt auf 75° erwärmt, gemischt, auf 20° abgekühlt und filtriert. Zu 1 ccm der eingeengten Probelösung gibt man 20 ccm der Reagenslösung und kann durch den sich ausscheidenden gelben Niederschlag 1 mg Na neben 150 mg K nachweisen. Reif.

O. Funakoshi. Ein empfindlicher Nachweis für das Cuproion. Memoirs Coll. Science, Kyoto, Serie A, 12 (1929), 155; durch Chem. Zentralbl. 100, II (1929), 1330.

Nach dem Verfasser ist das von Feigl für Ag als Reagens empfohlene p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin auch zum Nachweis des Cu geeignet. Man reduziert die Cuprilösung mit neutralem Na_2SO_3 und versetzt sie dann mit einer alkoholischen Lösung des Rhodanins (0,03 g in 100 ccm C_2H_5OH), ohne einen großen Ueberschuß des Fällungsmittels anzuwenden, weil sonst dieses ausfällt. Es entsteht ein rötlichvioletter Niederschlag, der sich an der Luft durch Oxydation allmählich braun färbt. Empfindlichkeit 1 : 4,000.000. Reif.

J. Papish und L. E. Hoag. Der Nachweis von Uran durch ein Photolumineszenz-Verfahren. Proc. Nat. Acad. Sciences Washington 13 (1927) 726; durch Chem. Zentralbl. 99, I (1928), 1442.

Die Probe, welche Uran in Spuren (bis zu Konzentrationen von 10^{-7}) enthält, wird mit NaF oder KF geschmolzen und durch Strahlen vom Wellenlängenbereich 3300 bis 3850 Å. E. angeregt. Es zeigt sich (bei Verwendung von NaF) eine zitronengelbe Fluoreszenz. Auch durch Niob wird eine Fluoreszenz aktiviert und dadurch der Uran-Nachweis unsicher gemacht. Bei Verwendung von KF als Lösungsmittel wirkt Niob nicht aktivierend und der Nachweis von Uran wird eindeutig. Da es unmöglich ist, Uran mittels seines Emissionsspektrums nachzuweisen, gewinnt diese Lumineszenzreaktion an Bedeutung.

Reif.

J. Stamm. Kongorot als Reagens auf Borsäure. Pharmacia 1924; durch Chem. Zentralbl. 96, I (1925), 871.

Ein Tropfen Borsäurelösung wird mit einem Tropfen 0,1%iger Kongorotlösung versetzt und die braunviolette, beim Erwärmen rote Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, wobei ein blauer Rückstand hinterbleibt. Dieser Rückstand (chinoide Kongosäure) ist in Wasser, Alkohol, Methanol, Azeton mit roter Farbe löslich (azoide Kongosäure). Die Reaktion gelingt noch mit 0,1 ccm einer 0,01%igen Borsäurelösung und ist charakteristisch für Borsäure, denn alle übrigen Säuren färben Kongo schon bei Zimmertemperatur blau. Zn-, Al-, Mn-, Mg-, NH_4-, Ni-, Co- und Fe(2)-Salze stören, weil sie sich wie Borsäure verhalten, in diesem Falle muß die Borsäure als Erster zur Reaktion gebracht werden. Es hat sich gezeigt, daß die Blaufärbung nur durch Metaborsäure (HBO_2) erzielt wird, dagegen nicht von Ortho-(H_3BO_3) und Pyroborsäure ($H_2B_4O_7$).

Reif.

E. Grünsteidl. Eine mikrochemische Farbreaktion auf Schwefel. Zschr. f. anal. Chem. 77 (1929), 283.

Prinzip: Ueberführung des Schwefels durch Kochen mit Alkalilauge in Sulfid, Eindampfen desselben mit Zyankaliumlösung und Nachweis des gebildeten Thiozyanates mit Ferrichlorid.

Ausführung: Einige mg der Probe bringt man auf einen Objektträger aus Opalglas oder in einen kleinen Porzellantiegel und setzt einige Tropfen Natronlauge zu. Ueber dem Mikrobrenner wird vorsichtig eingedampft und die Operation nach Zusatz einiger Tropfen 0,1%iger KCN-Lösung wiederholt. Dann wird mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und eine stark verdünnte Ferrichloridlösung zugefügt: bei Anwesenheit von Schwefel tritt eine deutliche Rotfärbung auf. Untere Empfindlichkeitsgrenze 0,005 mg. Mit HCl darf nicht angesäuert werden, weil dieselbe die Dissoziation des $FeCl_3$ zurückdrängt und die gelbe Farbe des undissoziierten $FeCl_3$ die Empfindlichkeit der Reaktion beeinträchtigt. Es kann sowohl elementarer als auch gebundener Schwefel in Sulfiden, Hornsubstanz, Eidotter usw. nachgewiesen werden.

Reif.

C. A. Elvehjem und **C. W. Lindow.** Die Bestimmung von Kupfer in biologischem Material. Journ. Biol. Chem. 81, 435 (1929).

Verfasser diskutieren zunächst die Brauchbarkeit der bisher vorliegenden Mikromethoden für Bestimmungen in biologischem Material, unter

anderem wird erwähnt, daß die elektrolytische Methode von Pregl bei Gegenwart unverhältnismäßig großer Mengen fremder Salze zu niedrige Werte liefert. Als leistungsfähigste Methode wurde das kolorimetrische Verfahren von Biazzo (Ann. chim. appl. 16, 2, 1926), welches sich auf die Bildung einer grünen in Chloroform löslichen Komplexverbindung mit KCNS und Pyridin gründet, erkannt und folgendermaßen modifiziert: Proben von 5 bis 10 g werden im elektrischen Ofen verascht, die Asche wird zur Abscheidung der Silikate mit 15 ccm HCl (1 : 1) am Sandbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 5 ccm 1 nHCl aufgenommen, 5 ccm Wasser zugefügt, die Lösung auf dem Sandbad 30 Minuten erwärmt, filtriert und der Rückstand gründlich ausgewaschen. Nach Einengen auf zirka 10 ccm wird in einen Meßkolben (25 ccm) übertragen und mit 1 nNaOH gerade alkalisch gemacht, 1 ccm Eisessig, 1 ccm 10%ige KCNS-Lösung, 10 Tropfen Pyridin und 5 ccm Chloroform (genau) zugefügt und auf Volumen aufgefüllt. Nach Schütteln und Abheben der wässerigen Schicht wird im Kolorimeter mit dem Standard (0,3928 g reines $CuSO_4 . 5 H_2O$ in 1 Liter Wasser, 0,5, 1,0 und 2,0 ccm dieser Lösung mit obigen Reagentien versetzt und auf 25 ccm aufgefüllt, verglichen. Das verwendete Wasser muß aus Glasapparaturen redestilliert werden. Die Veraschung darf nicht in neuen Porzellangefäßen geschehen. Entfernung von Spuren von Cu in der Glasur durch Vorbehandlung (siehe Originalarbeit), Anwesenheit von Co, Ni, Mn, Fe^{II}, selbst in zehnfacher Menge stört nicht, Fe^{III} in größerem Ueberschuß bewirkt einen bräunlichen Farbenton. In diesem Falle wird die HCl-saure Lösung der Asche mit etwas Cu-freiem Zn bis zum Farbloswerden gekocht, nach Filtrieren auf 200 ccm verdünnt und H_2S eingeleitet. Das CuS wird filtriert, samt dem Filter in verdünnte HNO_3 eingebracht, in der Hitze gelöst, die Lösung nochmals filtriert, eingedampft, neutralisiert und sodann wie oben behandelt. Auch in Milchproben empfiehlt es sich, nach Veraschung das Cu als Sulfid abzuscheiden, da der beim Neutralisieren erhaltene voluminöse Niederschlag von Calciumphosphat die quantitative Extraktion der Komplexverbindung durch $CHCl_3$ verhindert. Wintersteiner.

Ralph C. Corley. Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Fruktose in Blut und Harn. Journ. Biol. Chem. 81, 81 (1929).

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über das Schicksal der Fruktose im Organismus beschreibt der Verfasser eine Methode, die im Prinzip auf das Verfahren von van Crefeld (Klin. Wochenschr. 6, 697, 1927) — Blaufärbung beim Erhitzen mit Diphenylamin und HCl — zurückgeht. Blutproben werden durch Wolframsäure enteiweißt, Harn kann nach Verdünnung direkt zur Bestimmung verwendet werden. 1 Volumen der Probe, 0,5 Volumen konzentrierte HCl und 0,1 Volumen einer 20%igen alkoholischen Lösung von Ph_2NH werden 15 Minuten im Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit $^1/_3$ Volumen flüssigen Phenols geschüttelt und nach Zugabe von 0,5 Volumen mit einer in gleicher Weise behandelten Fruktoselösung kolorimetrisch verglichen. Die Vergleichslösungen enthalten von 1 mg Fruktose abwärts. Glukose gibt ungefähr 3% des von der Fruktose gelieferten Farbwertes. Andere Zucker, wie Xylose, d- und l-Arabinose, Galaktose, beeinflussen etwa gleich wie Glukose. Wintersteiner.

Severo Ochoa und **José G. Valdecasas.** Eine Mikromethode zur Bestimmung des Gesamtkreatinins im Muskel. Journ. Biol. Chem. 81, 351 (1929).

Die Methode gestattet die Bestimmung des Gesamtkreatinins in kleinen Mengen (5 bis 100 mg) von Muskelsubstanz. Der Muskel wird mit HCl extrahiert und das Kreatin durch Erhitzen im Autoklaven in Kreatinin umgewandelt. Das im Extrakt vorhandene Protein wird durch Pikrinsäure gefällt und das Filtrat kolorimetriert. Die Behandlung der eiweißhältigen Lösung mit HCl in der Hitze hat keinen Einfluß auf den Blindwert. Auch das Muskelglykogen stört nicht. Da etwas Pikrinsäure durch das Eiweiß gebunden wird, ist die Konzentration derselben in Filtrat und Vergleichslösung nicht ganz dieselbe, was jedoch keinen Einfluß auf den Farbwert hat. Arbeitsvorschrift: Die Muskelfragmente werden in einem verschlossenen Kolben so rasch wie möglich auf 0,1 mg genau gewogen, 0,2 ccm 0,2 nHCl pro mg Muskel zugefügt und 25 Minuten bei 120° im Autoklaven erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 0,2 ccm reiner 1,2%iger Pikrinsäurelösung zugegeben und nach 5 Minuten filtriert. Ein aliquoter Teil des Filtrats wird mit dem halben Volumen 5%iger NaOH versetzt und nach 5 bis 10 Minuten kolorimetriert. Vergleichslösung 5 ccm 0,002%ige Kreatininlösung in 0,2 n HCl + 5 ccm Pikrinsäure + 5 ccm NaOH. Es ist wegen der geringen Kreatininmengen geboten, Korrektionskurven für die Ablesungen einzuführen, wie sie von Hunter und Compell (Journ. Biol. Chem. 28, 335, 1916) vorgeschlagen wurden. Wintersteiner.

Joseph B. Niederl und **Edith P. Silbert.** Eine gravimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Molybdän. Journ. Am. Chem. Soc. 51, 376 (1929).

Die Mo-hältige Substanz wird mit 1 Tropfen konzentrierter HNO_3 im Porzellanschiffchen in der Pregl schen Mikromuffel abgeraucht und das gebildete MoO_3 gewogen. Erhitzungsdauer nach Abrauchen 10 Minuten. Die Temperatur soll 450° nicht überschreiten, da sonst Verlust durch Flüchtigkeit des MoO_3 eintritt. Wintersteiner.

Josef B. Niederl. Eine Mikroextraktionsmethode. Journ. Am. Soc. 51, 474 (1929).

Ein Tropfen der zu extrahierenden Flüssigkeit wird in einer Kapillare von 1 bis 2 mm Innendurchmesser und 9 bis 10 cm Länge mit der gleichen Menge des Extraktionsmittels in Berührung gebracht, die Kapillare an beiden Enden abgeschmolzen und durch Zentrifugieren die spezifisch schwerere Flüssigkeit durch die spezifisch leichtere hindurchgepreßt. Nach mehrmaliger Wiederholung des Prozesses werden die beiden Phasen durch Aufschneiden an der Berührungslinie getrennt erhalten. Wintersteiner.

James A. Hawkins und **Donald D. van Slyke.** Eine Zeitmethode zur Bestimmung reduzierender Zucker, und ihre Anwendung in der Blut- und Harnanalyse. Journ. Biol. Chem. 81, 459 (1929).

Diese einfache und schnelle Methode gründet sich auf die Tatsache, daß die Zeit, welche zur vollständigen Entfärbung einer Ferrizyanidlösung durch Reduktion mit überschüssigem Zucker nötig ist, eine bestimmte Funktion der

Konzentration der Zuckerlösung ist. Das Resultat einer Einzelbestimmung kann aus einer empirisch ermittelten Konzentrations-Zeitkurve direkt entnommen werden. Genauigkeit ± 5%. a) Blutzuckerbestimmung: 2 ccm normales oder 1 ccm Diabetikerblut werden in einem 10-ccm-Meßkölbchen mit dem Wolframsäurereagens von Folin-Wu enteiweißt. Nach Auffüllen zur Marke mit dem Reagens wird filtriert, und 2 ccm des Filtrats in einer Proberöhre (14 : 125 mm Außendimension) mit 2,00 ccm einer Ferrizyanidlösung

(1 g $K_3Fe[CN]_6$ + 75 g K_2CO_3 anhyd. + 75 g $KHCO_3$ in 1 l H_2O)

gemischt. Dann wird in einen Becher mit kochendem Wasser eingestellt und die Entfärbungszeit gemessen (Vergleich mit einer gleichdimensionierten, mit Wasser gefüllten Proberöhre). Das Resultat in mg per 100 ccm Blut kann der beigegebenen Kurve entnommen werden. Werden Proberöhrchen von anderen Dimensionen benützt, so muß die Konzentrations-Zeitkurve mittels Glukoselösungen bekannter Konzentration neu ermittelt werden. Ist die Entfärbungszeit länger als 120 Sekunden, so muß der Versuch nach Verdünnung 1 : 1 wiederholt werden. b) Harnzuckerbestimmung: 1 ccm Harn wird auf das 50fache (bei Gehalten unter 3% Zucker) oder 100- bis 200fache (über 2% Zucker) verdünnt und mit 2 ccm der Verdünnung so verfahren wie mit dem Blutfiltrat. Eiweiß stört nicht. Genauigkeit ± 0,1% Harnzucker. Wintersteiner.

Otto Folin. Nachtrag zur neuen Ferrizyanidmethode zur Bestimmung des Blutzuckers. Journ. Biol. Chem. 81, 231 (1929).

Die Notiz bezieht sich auf gewisse Schwierigkeiten, die bei der im Vorjahr veröffentlichten Mikroblutzuckermethode mitunter beobachtet wurden. (Journ. Biol. Chem. 77, 421, 1928.) (Das Verfahren gründet sich auf die Reduktion von Ferrizyanid zu Ferrozyanid und kolorimetrische Bestimmung des letzteren als Berlinerblau, das durch Gummi arabicum als Schutzkolloid in Lösung gehalten wird. Anm. d. Ref.) Zu der zur Enteiweißung verwendeten Wolframsäure wurde nach der ursprünglichen Vorschrift etwas Toluol zugesetzt. Unter der Einwirkung von Licht bilden sich aus diesem allmählich reduzierende Substanzen. Das Reagens ist ohne Zusatz eines Konservierungsmittels und geschützt vor Licht aufzubewahren und von Zeit zu Zeit durch Blindversuche auf seine Brauchbarkeit zu kontrollieren. Die vorgeschriebene H_2SO_4-Konzentration im Reagens muß genau eingehalten werden, da bei zu hoher Azidität die Reduktion, bei zu niedriger die Enteiweißung ungünstig beeinflußt wird. Anstatt der Gummi-arabicum-Lösung, welche ihre flockungsverhindernde Eigenschaft nach kurzer Zeit einbüßt, empfiehlt Verfasser nunmehr Gummi ghatti von Anogeissus latifolia (Gummi indicum, Dispensatory U. S., 21. Ausg., 1926), dessen stabilisierende Wirkung ungefähr fünfmal größer ist. Die Herstellung einer haltbaren Fe^{III} enthaltenden Lösung des Kolloids ist beschrieben. Wintersteiner.

Wright M. Welton und **N. L. Drake.** Bestimmung von kleinen Mengen von Kohlenmonoxyd in Ethylen. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1, 20 (1929).

Das Verfahren wurde mit Hinblick auf CO-Vergiftungen bei der Anwendung von C_2H_4 als Anaestheticum ausgearbeitet. Das zu untersuchende Gemisch wird zuerst durch rauchende H_2SO_4 von 25% Oleumgehalt von Ethylen

größtenteils befreit, der Gasrückstand wird nach Verdünnung mit Luft durch eine Folge von Waschapparaten (Entfernung des restlichen C_2H_4 durch H_2SO_4 von 6% Oleumgehalt, von SO_3 durch 98%ige H_2SO_4, von SO_2 durch Natronkalk, und von Feuchtigkeit durch P_2O_5) und sodann über auf 170° erhitztes J_2O_5 geleitet. Das durch das Co in Freiheit gesetzte Jod wird in wässeriger KJ-Lösung absorbiert und mit 0,001 n Natriumarsenitlösung titriert. Analysiert wurden Gemische mit 5 bis 20 Teilen CO in 100.000 Teilen Gas.

Wintersteiner.

J. F. **McClendon** und **Roe E. Remington.** Die Bestimmung von kleinsten Mengen von Jod. II. Jod in Gemüsen. Journ. Am. Chem. Soc. 51, 394 (1929).

Im Anschluß an eine frühere Mitteilung über die Bestimmung von kleinen Mengen von Jod in Trockenmilch wird eine Apparatur beschrieben, die die rasche Veraschung von größeren Mengen pflanzlichen Materials ermöglicht. Das bei 100° vorgetrocknete und in Stabform gebrachte Material wird aus einem Stahlrohr mittels eines Schraubenantriebes allmählich in ein Quarzrohr eingeschoben und dort im kräftigen Sauerstoffstrom verascht. Die flüchtigen oder in Rauchform mitgerissenen mineralischen Verbrennungsprodukte werden in einem großen, mit schwachem Alkali gefüllten Absorptionsgefäß, sodann in vier Waschflaschen, ebenfalls schwaches Alkali enthaltend, und zuletzt in einem elektrischen Rauchkondensator aufgefangen. Der Eindampfungsrückstand von Absorptionsflüssigkeit und wasserlöslichem Anteil des Rückstandes im Verbrennungsrohr wird zur Entfernung der letzten Reste von Kohle in einem Hartglasrohr nochmals geglüht, wobei die flüchtigen Bestandteile wieder in Alkali absorbiert werden. Der Rückstand wird in der Absorptionsflüssigkeit gelöst, diese mit einer Mischung von syrupöser Phosphorsäure (9 Teile) und 0,1 n schwefliger Säure (1 Teil) versetzt und zur Entfernung der überschüssigen SO_2 5 Minuten lang gekocht. Das Jod wird nun durch Zugabe von 1 mg $NaNO_2$ in Freiheit gesetzt, in 1 ccm CCl_4 aufgenommen und durch Vergleich mit einem Standard (0,1 mg in 1 ccm) kolorimetrisch bestimmt. Weiters ist eine Methode zur Veraschung bei niedrigerer Temperatur (unter 450°) im offenen Gefäß beschrieben, welche aber viel längere Zeit (15 Stunden) in Anspruch nimmt.

Wintersteiner.

G. **Klein, E. Herndlhofer** und **O. Tröthandl.** Der mikrochemische Nachweis der Alkaloide. VII. Der mikrochemische Nachweis der Sabadilla-Alkaloide. Oesterr. botan. Ztschr., Bd. 77, 1928, S. 111—120.

Für das seiner chemischen Beschaffenheit nach noch nicht völlig klare Alkaloidgemisch der Samen von Sabadilla officinalis, zu dessen qualitativ mikrochemischer Charakterisierung bisher nur für die chemischen Individuen unspezifische Reaktionen bekannt waren, wurde folgendes, zum Teil in Nachprüfung bekannter Reaktionen, zum größten Teil neu, ausgearbeitet:

1. Für käufliche reine Substanz von Veratrin und Cevadin: Makro- und Mikroschmelzpunkt 150 bis 155° beziehungsweise 149 bis 151° (Apparat nach Klein) gut übereinstimmend. Farbreaktionen (uneindeutig) mit konzentrierten Mineralsäuren. Fällungen, zum Teil Kristallfällungen (uneindeutig, zum Teil durch Vorliegen eines reaktionsstörenden

Basengemisches in den käuflichen Präparaten), mit Kaliumbichromat, Jodkali, Jodjodkali, Jodwasserstoff, Platinchlorwasserstoffsäure, Goldchlorid usw. Resultat: Veratrin und Cevadin sind als solche mikrochemisch nicht befriedigend charakterisierbar.

2. Für die Spaltprodukte reiner Substanz von Cevadin und Veratrin: Als Spaltprodukte nach Methode Freund und Schwarz Cevin, Angelica-, Tiglin- und wenig Veratrumsäure. Kalilaugenaufspaltung von Veratrin und Cevadin am Objektträger ergibt Cevin. Nachweis von Cevin durch Kristallprodukte mit Salz- und Schwefelsäure und durch Farbreaktionen mit Schwefel- und Phosphorsäure. Gründlichere Kalilaugenaufspaltung von Veratrin und Cevadin im Mikroextraktionsapparat (nach Klein und Tauböck) und nachfolgende Mikrodestillation (Apparat modifiziert nach Gawalowski), führen zu Angelica- und Tiglinsäure. Nachweis von Angelica- und Tiglinsäure als kristallisiertes Kupfersalz mit Wernerschem Kupferreagens. Veratrin und Cevadin, letzteres nach Befeuchten mit Phosphorsäure, geben leicht Sublimate (einfache Glasringmethode) von Veratrumsäure. Nachweis der Veratrumsäure: Mikroschmelzpunkt 178°, als Dibromveratrol (kristallisiert, scharfer Mikroschmelzpunkt 79 bis 83°, Erfassungsgrenze 5 γ), durch Gelbfärbung der Kristalle mit Eisenchlorid, durch das Kristallprodukt mit Kalziumchlorid und durch Umkristallisation (?) mit konzentrierter Schwefelsäure. Veratrumsäure liegt unmittelbar im Veratrin und Cevadin des Handels ebensowenig wie in der Pflanze frei vor, die Sublimation ist also hier gleichzeitig Spaltmethode. Resultat: Die Spaltbase Cevin und die Spaltsäuren Angelica-, Tiglin- und Veratrumsäure sind mikrochemisch ausgezeichnet charakterisierbar.

3. Für den Nachweis der Alkaloide in der Pflanze: Optimal erforderlich 0,1 g alkoholbehandelten Samenpulvers. Gang: a) Durch Sublimation Veratrumsäure, mit dieser Kalzium- und Bromreaktionen, b) Cevin durch Kalilaugenaufspaltung am Objektträger, c) mit Aufspaltung im Mikroextraktionsapparat und durch Mikrodestillation Angelica- und Tiglinsäure, von diesen Kupfersalz. Resultat: Mit Hilfe von mikrochemisch gut charakterisierten Spaltprodukten der Sabadilla-Alkaloide sind diese in sehr geringen Mengen von Pflanzenmaterial empfindlich nachweisbar.

4. Für die Verteilung der Alkaloide in der Pflanze: Nur die Samen gaben alle Produkte reichlich und eindeutig, während Blatt, Blüten, Zwiebel und Wurzel von Herbarmaterial der Sabadilla officinalis nachweislich kein Alkaloid führten. O. Werner.

G. Klein und **H. Bartosch.** Der mikrochemische Nachweis der Alkaloide. VIII. Der Nachweis von Ricinin. Oesterr. botan. Ztschr., Bd. 77, 1928, S. 242—250. Mit 1 Textfigur.

Ricinin, ein ohne Nebenbasen in Ricinus communis und R. zanzibarensis vorkommendes Alkaloid ist als N-Methyl-3 cyan-4 metoxy-2 pyridon bekannt und war bisher qualitativ mikrochemisch noch nicht charakterisiert.

Reine Substanz gibt Kristallprodukte mit verschiedenen Jodreagentien, Antimontrijodid, Kaliumferrozyanid, Kaliumnitrit (Erfassungsgrenze 10 bis 20 γ) und mit Goldbromid (Erfassungsgrenze 2,5 γ). Mikroschmelzpunkt (Kleinscher Apparat) 200 bis 201°. Sublimiert gut (Kein-Wernerscher Apparat und andere Methoden).

Im Gewebe bestehen mehrere Nachweismöglichkeiten:

a) Kristallisation beim Eintrocknen eines Chloroform-Ammoniak-Extraktes, dann Goldbromid-Reaktion;

b) Sublimation unter Zusatz von $(NH_4)_2CO_3$ und Pb_2O_3 zur Aufschließung beziehungsweise Fettabbindung;

c) im Schnitt mit Goldbromid, weniger empfindlich mit Jodjodkalium;

d) im Extrakt (Klein-Tauböckscher Apparat), am besten Chloroform-Ammoniak-Extrakt (noch aus Gewebsmengen von 0,001 bis 0,1 g) mit guter Mengenschätzbarkeit des Alkaloides bei Fällung mit Goldbromid und mit Jodwasser.

Besonders in letzter Art wurde Verteilung und Wandel von Ricinin in Ricinus communis orientierend studiert und auch sein Vorkommen in verschiedenen Rizinusarten und -varietäten geprüft. Der Same führt am wenigsten Alkaloid, etwas mehr Wurzel, Stamm und Blattstiel, am reichlichsten Blatt und Blüten. Etiolierte Keimlinge zeigen raschen Abfall der Alkaloidmenge, während lichtgezogene Keimlinge bis ungefähr zum 35. Tag stetigen Anstieg und dann langsamen Abfall aufwiesen.

Nach dem Mitvorkommen eines Blausäureglykosides als denkbarer Ursache der Zyangruppe im Molekül wurde vergeblich gesucht (Verfahren nach Brunswick). O. Werner.

J. Knop und **O. Kubelková.** Eine mikrochemische Permanganattitration mit Erioglaucin A und Eriogrün B als Indikator. Chemické listy 1929, Brünn, Landwirtschaftliche Hochschule.

Man kann den Umschlagspunkt bei der Permanganattitration mit den Triphenylmethanfarbstoffen Erioglaucin A und Eriogrün B verschärfen. Diese beiden Farbstoffe sind gegen minimale Spuren von Permanganat empfindlich und wechseln reversibel ihre Farbe. Erioglaucin A ist in Wasser mit blauer Farbe löslich, in verdünnten Säuren mit grüner Farbe, und durch eine Spur von Permanganat wird die Lösung bläulich. Weil die beiden Umschlagsfarben komplementär sind, kann man auch bei vorsichtiger Titration einen fast farblosen Wendepunkt erzielen. Eriogrün B ist in Wasser blaugrünlich löslich und bei Zusatz von Mineralsäuren gelb gefärbt. Bei Spuren von Permanganat schlägt die Farbe in tief Orange. Beide Farbstoffe kann man bei Ferrotitrationen als reversible Indikatoren verwenden. Man titriert in schwefelsaurer Lösung und nimmt für 2 ccm titrierte Lösung 0,10 ccm Erioglaucin A oder Eriogrün B in 0,1%iger wässeriger Lösung. Unter Zusatz von 0,5 ccm verdünnter Schwefelsäure titriert man mit 0,005 n-Permanganatlösung. Die Umschlagsfarbe entspricht bei Erioglaucin A einer Permanganatkonzentration von $3{,}10^{-6}$ bei Eriogrün B einer solchen von $1{,}10^{-5}$ n-Lösung. Jos. Tamchyna.

G. Gutzeit. Sur une méthode d'Analyse qualitative rapide. (Ueber eine Schnellmethode der qualitativen Analyse.) Original in französischer Sprache. Helvetica Chimica Acta 12 (1929), 829.

Verfasser gibt einen vollständigen Analysengang für die rasche qualitative Untersuchung kleiner Substanzen, beruhend einerseits auf der Anwendung möglichst spezifischer Reaktionen, anderseits auf der Trennung von Stoffen durch Kapillaranalyse auf Filtrierpapier. Zum Nachweis der einzelnen Ionen werden Tüpfelreaktionen herangezogen. Die Technik dieser Methode ist die denkbar einfachste: Man befeuchtet ein Stück Filtrierpapier mit einer Spur Reagenzlösung und läßt auf den so erhaltenen Fleck einen Tropfen der Probelösung fallen oder umgekehrt. Verfasser hat 36 charakteristische Tüpfelproben auf vier prachtvollen Farbtafeln zusammengestellt, auf die Referent hier besonders aufmerksam machen möchte.

Gang der Analyse.

1. Prüfung in der ursprünglichen Substanz.

NH_4: Die Substanz wird mit NaOH erhitzt. Ein mit einem Tropfen Neßlerscher Lösung befeuchtetes Stück schwarzes Filtrierpapier wird über den Tiegel gehalten und an der Gelbfärbung des Fleckes die Anwesenheit von NH_3 erkannt. Die Tüpfelprobe kann auch mit Campêcheholzextrakt ausgeführt werden: Man bringt einen Tropfen des Reagens auf Filtrierpapier und hält dieses über die Oeffnung des Reaktionsgefäßes (Tiegel usw.); eine Rotfärbung zeigt NH_4 an.

CO_3'': Die Substanz wird mit Essigsäure und Chromsäure erhitzt und über den Tiegel ein Glasstäbchen gehalten, an dessen Ende ein Tropfen von frisch bereitetem Barytwasser hängt. Eine weiße Trübung zeigt CO_2 an.

CN': Die Substanz wird mit konzentrierter CH_3COOH erhitzt und über den Tiegel ein Stück Filtrierpapier gehalten, das mit einer Lösung von Hydrocoerulignon und Kupferazetat befeuchtet ist. Eine Purpurfärbung zeigt CN' an.

S': Die Substanz wird wie vorhin behandelt und der H_2S an der Orangefärbung eines darüber gehaltenen, mit $SbCl_3$-Lösung befeuchteten Filtrierpapieres erkannt.

Cl': Die Substanz wird mit $K_2Cr_2O_7$ oder $KMnO_4$ und konzentrierter H_2SO_4 erhitzt. Ueber den Tiegel hält man ein Glasstäbchen mit einem Tropfen NaOH, den man nachher in ein Proberöhrchen mit Anilin-Phenol-Wasser fallen läßt. Nach Aufkochen zeigt eine Blaufärbung Cl an.

Br': Analoge Vorbehandlung der Substanz wie bei Cl, über den Tiegel wird ein mit einem Tropfen reduzierter Fuchsinlösung befeuchtetes Filtrierpapier gehalten und an der Violettfärbung das Br nachgewiesen.

F': In einem Bleitiegel wird die Probe mit einem Tropfen H_2O befeuchtet und mit einigen Tropfen konzentrierter H_2SO_4 erhitzt, auf den Tiegel wird ein mit Fernambukholzextrakt befeuchtetes Filtrierpapier gelegt und an der Rotfärbung das F' erkannt.

2. Prüfung im Karbonatauszug.

Dem Karbonatauszug wird CH_3COOH zugefügt bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung.

J': Auf Filtrierpapier wird ein Tropfen einer 1%igen $PdCl_2$-Lösung gebracht, dann ein Tropfen verdünnter HCl zugefügt und endlich ein Tropfen Probelösung; ein brauner Fleck deutet auf Jod.

S': Ein Tropfen einer 20%igen Nitroprussidnatrium-Lösung wird auf Filtrierpapier gebracht, nachher ein Tropfen der fraglichen Lösung, und an der Violettfärbung der Sulfidschwefel nachgewiesen.

SO_3'': Auf Filtrierpapier wird zunächst ein Tropfen einer 3%igen Lösung von Solidblau R (Meldolablau) gebracht und getrocknet, nachher kommt in die Mitte des Fleckes ein wenig pulverisiertes $CdCO_3$ und auf dieses Salz läßt man einen Tropfen der zu analysierenden Substanz fallen und entwickelt über rauchender HCl. Die Farbänderung von Blau nach Gelb zeigt SO_3'' an.

SO_4'': Ein Tropfen einer frischen Lösung von Natrium-Rhodizonat wird auf Filtrierpapier gebracht, mit $BaCl_2$ und nachher mit verdünnter HCl behandelt. Der rote Fleck wird mit der Probelösung in Berührung gebracht und an der Entfärbung SO_4'' erkannt.

NO_2': Man bringt auf Filtrierpapier einen Tropfen Naphthylamin-Sulfanilsäure-Reagens, behandelt mit verdünnter H_2SO_4 und betupft mit der Probelösung: eine rotbraune Färbung weist auf NO_2' hin. Man kann auch so prüfen: ein Tropfen Benzidin-Lösung wird auf Filtrierpapier gebracht, mit der Probelösung und nachher mit einer wässerigen Lösung von β-Naphthol getüpfelt. Durch Entwickeln über NH_3 zeigt sich eine Violettfärbung.

NO_3': Auf einen gefirnißten Objektträger wird ein Tropfen Probelösung gebracht, mit CH_3COOH angesäuert und mit einer 5%igen Lösung von Nitronformiat getüpfelt; ein Niederschlag beweist die Gegenwart von NO_3'. Ein anderer Nachweis: Auf ein Uhrglas wird ein Tropfen Probelösung gebracht, ein Tropfen einer schwefelsauren Lösung von 1,5-Dihydro-oxyanthrachinon zugefügt und an der Violettfärbung NO_3' erkannt.

PO_4''': Ein Tropfen der zu prüfenden Lösung wird auf Filtrierpapier gebracht, mit Ammonmolybdat getüpfelt und getrocknet, Nach Behandlung mit Benzidinazetat wird mit konzentriertem NH_3 getüpfelt: Blaufärbung.

BO_3''': Filtrierpapier wird mit Kurkuma-Lösung befeuchtet, darauf ein Tropfen der Probelösung gebracht und ein Tropfen konzentrierter CH_3COOH. Ein roter Fleck, der beim Aufbringen von Na_2CO_3 blauschwarz wird, zeigt BO_3''' an.

SiO_4'''': Auf ein Uhrglas werden 3 Tropfen Ammonmolybdat gebracht, nachher wird der Probetropfen und ein Tropfen Alkalistannitlösung zugefügt: Blaufärbung.

CN': Eine wässerige Lösung von Pyramidon mit Zusatz von Pyridin wird mit der Probeflüssigkeit getüpfelt: Blaufärbung.

$Fe(CN)_6'''' - CNS' - S_2O_3''$: Ein großer Tropfen $FeCl_3$-Lösung wird auf Filtrierpapier gebracht und fast getrocknet. Es wird mit HCl und nachher mit der Probeflüssigkeit getüpfelt. Man wartet kurze Zeit und beobachtet die verschieden gefärbten Ringe von innen nach außen (kapillare Trennung); $Fe(CN)_6''''$: blauer Fleck; S_2O_3'': weißer Ring; CNS': roter Ring.

3. Prüfung im Salpetersäureauszug.

Ag: Ein Tropfen der Lösung auf Filtrierpapier wird mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung und nachher mit einer Lösung von Chromotropsäure ge-

tüpfelt: schwarzer Fleck, wenn Ag anwesend ist. Oder: der Probetropfen wird mit konzentriertem NH_3 entwickelt, mit einer konzentrierten K_2CrO_4-Lösung und konzentrierter CH_3COOH getüpfelt: roter Fleck zeigt Ag an.

Pb: Man bringt einen Tropfen verdünnter H_2SO_4 auf Filtrierpapier, dann eine Spur einer konzentrierten KCN-Lösung und die Probelösung. Dann behandelt man die Mitte des Fleckes mit einer 2%igen Lösung von Diphenylthiocarbazon in CS_2. Ein roter Fleck, der auf Zusatz von Kobaltnitrat verschwindet, deutet auf Pb. Andere Tüpfelprobe: Der Probetropfen wird mit einem Tropfen verdünnter H_2SO_4 berührt und über NH_3 entwickelt. Die Mitte des Fleckes wird mit 3%igem H_2O_2 behandelt, getrocknet und die Umrandung des Fleckes mit einer alkoholisch-essigsauren Lösung von Tetramethyl-p-diamido-diphenylmethan getüpfelt: Blaufärbung.

Hg: Ein Tropfen wird auf Filtrierpapier gebracht, mit einem Tropfen H_2O versetzt und mit einem Tropfen einer 1%igen alkoholischen Diphenylkarbazid-Lösung getüpfelt. Nach Entwicklung über NH_3 entsteht eine Blaufärbung. Ist die Färbung in Benzin löslich, liegt einwertiges Hg vor.

4. Prüfung im Königswasserauszug.

Bi: Ein Tropfen auf Filtrierpapier wird mit Tetracetylammoniumhydroxyd getüpfelt: roter Fleck. Oder man bringt einen Tropfen Cinchonin-Jodkalium-Reagens auf Filtrierpapier, nachher einen Tropfen destilliertes H_2O und einen Tropfen Probelösung, in Gegenwart von Hg″, Pb″, Cu″ neben Bi‴ erhält man eine Reihe farbiger Ringe (kapillare Trennung), von außen nach innen: Cu — brauner Ring, Pb — kanariengelber Ring, Bi — orangefarbiger Ring, Hg — blaßgelber Fleck.

Cu: Ein Tropfen wird auf einen gefirnißten Objektträger gebracht, mit einem Tropfen Weinsäurelösung und nachher mit einem Tropfen alkoholischer Benzoinoximlösung versetzt: blaßgrüner Niederschlag. Oder Tüpfelprobe auf Filtrierpapier mit einer alkoholischen 2%igen Lösung von 1,2-Diamino-anthrachinon-3-sulfonsäure: dunkelblauer Fleck. Oder Tüpfelprobe auf Filtrierpapier mit Guajaktinktur und nachher mit KCN-Lösung: blauer Fleck.

Cd: Zuerst wird ein Tropfen des Diphenylkarbazid-Rhodanid-Reagens auf Filtrierpapier gebracht, mit der Probelösung getüpfelt und über NH_3 entwickelt: violetter Fleck. Andere Tüpfelprobe: Ein Tropfen der zu untersuchenden Substanz wird zuerst mit NaOH, nachher mit einer 5%igen Lösung von Thiosinamin getüpfelt: Gelbfärbung.

As: Zwei bis drei Tropfen der Lösung werden auf einem Uhrglas mit NaOH alkoholisch gemacht, zum Sieden erhitzt, zwei Tropfen H_2O_2 zugegeben und mittels einer Kapillarpipette zwei Tropfen filtrierter Flüssigkeit auf Filtrierpapier gebracht. Der feuchte Fleck wird mit CH_3COOH und nachher mit $AgNO_3$-Lösung getüpfelt: ziegelrote Färbung. Andere Tüpfelprobe: Der feuchte Fleck wird über konzentrierter HCl entwickelt, mit einer alkoholischen Lösung von 8-Oxychinolin, nachher mit $FeCl_3$-Lösung getüpfelt: blaugrüner Fleck.

Sb: Zwei Tropfen werden auf einem Uhrglas zum Sieden erhitzt und einige Kristalle von $Na_2S_2O_3$ zugefügt: zinnoberroter Niederschlag.

Sn: Zwei bis drei Tropfen auf einem Uhrglas werden mit Mg-Pulver erhitzt, kapillarisiert und zwei Tropfen auf Filtrierpapier mit Goldchlorid getüpfelt: braunschwarze Färbung.

Fe: Tüpfeln mit einer 20%igen alkoholischen Lösung von 2,4 Dinitroresorzin: blaßgrüne Färbung. Andere Proben: Tüpfeln mit einer Lösung von 1, 2, 5-Sulfosalizylsäure (Violettfärbung) oder $K_4Fe(CN)_6$-Lösung (Blaufärbung).

Cr: Auf einem Uhrglas werden zwei bis drei Tropfen mit NaOH alkalisch gemacht, zum Sieden erhitzt, mit H_2O_2 oder Na_2O_2 versetzt und filtriert. Drei Tropfen der Lösung werden auf Filtrierpapier mit HCl angesäuert und mit einer alkoholischen Orcinlösung getüpfelt: Braunfärbung. (Tüpfeln mit α-Naphthylamin ruft Violettfärbung hervor.)

Mn: Auf Filtrierpapier wird ein Tropfen der Probelösung mit NaOH getüpfelt, dann in die Mitte des Fleckes ein Tropfen Weinsäurelösung gebracht und nachher mit einer essigsauren Benzidinlösung getüpfelt: Blaufärbung.

Ni: Ein Tropfen einer konzentrierten $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung wird auf Filtrierpapier gebracht, mit der Probelösung getüpfelt, der Fleck mit 2%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung umrandet und über NH_3 entwickelt: roter Fleck. Andere Tüpfelproben mit Oxalendiuramidoxim (Orangefärbung) und α-Benzildioxim (Rotfärbung).

Co: Ein Papierfilter wird mit einer essigsauren Lösung von β-Nitroso-α-Naphthol befeuchtet, getrocknet, auf den Fleck $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung gebracht und in der Mitte mit einem Tropfen Probelösung getüpfelt: rosenrote Umrandung.

Zn: Ein Tropfen wird auf einem Uhrglas mit NaOH erhitzt, filtriert, auf einem gefirnißten Objektträger mit CH_3COOH angesäuert und mit dem Antipyrin-Rhodanid-Reagens versetzt: weißer Niederschlag.

Al: Auf Filtrierpapier wird ein Tropfen von $K_4Fe(CN)_6$-Lösung gebracht, getrocknet, mit der Probelösung getüpfelt, nachher mit verdünnter NH_3, schließlich mit alkoholischer Alizarinlösung getüpfelt und über konzentrierte NH_3 entwickelt und getrocknet: rosenrote Umrandung.

Ba: Einige Tropfen auf einem Uhrglas werden mit NH_3 alkalisch gemacht und zum Sieden erhitzt, filtriert und auf Filtrierpapier gebracht. Der feuchte Fleck wird mit einer frisch bereiteten alkoholischen Lösung von Natrium-Rhodizonat und nachher mit verdünnter HCl getüpfelt: roter Fleck.

Sr: Ein Tropfen K_2CrO_4-Lösung wir auf Filtrierpapier gebracht, getrocknet, mit der Probelösung, nachher mit CH_3COOH getüpfelt, mit Natrium-Rhodizonat behandelt und über NH_3 entwickelt: rosenrote Umrandung.

Ca: Der Tropfen der Probelösung wird auf einem Objektträger mit HCl angesäuert, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit ammoniakalischer Phenollösung behandelt: blaugrüne Färbung.

Mg: Ein Tropfen wird mit NaOH auf Filtrierpapier behandelt, nachher mit Weinsäure und mit alkoholischer Chinalizarinlösung getüpfelt. Nach dem Trocknen entsteht mit verdünnter HCl ein blauer Fleck. Eine Tüpfelprobe mit Dehydrothio-p-toluidinsulfonsäure gibt eine orangerote Färbung.

Na: Drei Tropfen der Lösung werden auf einem Uhrglas mit zwei Tropfen NH_3 und zwei Tropfen $(NH_4)_2CO_3$ versetzt und filtriert. Auf schwarzes Filtrierpapier wird ein Tropfen Natrium-Cäsium-Wismutnitrit-Reagens gebracht und

mit der Probeflüssigkeit getüpfelt: gelber Fleck. Anderer Nachweis: Auf einem gefirnißten Objektträger entsteht mit Zink-Uranylazetat ein blaßgelber Niederschlag.

K: Tüpfelprobe auf schwarzem Filtrierpapier mit Natrium-Wismutnitrosulfat: gelber Fleck. Auf einem Objektträger gibt Lokaonsäure mit der Probeflüssigkeit einen blauen Niederschlag. Reif.

Sch. Zinzadze. Neue Methoden zur kolorimetrischen Bestimmung der Phosphor-, Arsen- und Kieselsäure. Oesterr. Chem.-Ztg. 32 (1929), 116.

Das Verfahren hat als Grundlage die bekannte Reaktion zwischen Molybdänblau und diesen Säuren, bei welcher blaue Verbindungen entstehen. Als Reagens dient eine besonders hergestellte Schwefelsäurelösung von reinem Molybdänblau, welche infolge der Abwesenheit von Reduktionsmitteln sehr lange haltbar ist und deren blaue Farbe längere Zeit vollkommen unverändert bleibt. Zur Herstellung des Molybdänblaureagens werden 50 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure bis zum Kochen erhitzt, dazu 3 g reinstes MoO_3 gepulvert zugefügt und durch 5 bis 10 Minuten langes Kochen zum Lösen gebracht. Nach dem Erkalten in 50 ccm Wasser gegossen und in die nunmehr wieder heiße Lösung, 0,15 g gepulvertes Molybdänmetall als Reduktionsmittel zugesetzt und 5 Minuten gekocht. Man läßt absitzen und gießt die blaue Flüssigkeit von den Molybdänresten ab. Zur Bestimmung von P_2O_5 in Phosphaten, Boden, organischen Stoffen, Pflanzen und anderem mehr, werden 10 bis 40 ccm der zu untersuchenden Lösung (Gehalt an P_2O_5 0,02 bis 1 mg) in einem Kolben mit 1,4 ccm Molybdänblaulösung versetzt und mit 80 bis 90 ccm kochendem Wasser durchschüttelt. Nach 15 bis 20 Minuten ist das Maximum der Blaufärbung erreicht, worauf kolorimetriert wird. Die Bestimmung der Arsensäure ist ähnlich. Als Vergleichslösung dient eine KH_2PO_4 beziehungsweise eine KH_2AsO_4-Lösung. Ueber die Bestimmung der SiO_2 wird noch näher berichtet werden. Strebinger.

A. Benedetti-Pichler. Fortschritte in der Mikroanalyse. Oesterr. Chem.-Ztg. 32 (1929), 118.

Auf der 42. Hauptversammlung des Vereines deutscher Chemiker bespricht der Vortragende einige neuere Arbeiten dieses Gebietes.

Jindřich Křepelka und Antonín Kalina. Die nephelometrische Bestimmung von Bariumsulfat ($Ba^{..}$, $SO_4^{..}$). Chemické Listy 22 (1928), 545.

Nach Untersuchung der Verfasser über die Brauchbarkeit einer kolloiden Lösung von $BaSO_4$ zur nephelometrischen Bestimmung zeigt sich, daß bei einer Ba-Ionenkonzentration von 0,3 bis 1 mg Liter die Bestimmung mit einem Fehler von $\pm 0{,}5\%$ durchführbar ist. Ein Zusatz von Glyzerin erhöht die Genauigkeit, ebenso schnelles Arbeiten.

I. M. Kolthoff. Die Anwendung des Uranylzinkazetats als Reagens zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Natrium. Chem. Weekbl. 26 (1929), 294.

Der Verfasser erwähnt bei der Verwendung des angeführten Reagens zum Nachweis des Natriums auch dessen Brauchbarkeit zur Ausführung

quantitativer Na-Bestimmung bei einem Natriumgehalt von 2,5 bis 14 mg Na mit einem maximalen Fehler von $\pm 0{,}5\%$.

B. E. Dixon. Bestimmung kleiner Mengen von Beryllium in Gesteinen. Analyst 54 (1929), 268.

Das Beryllium wird nach der Abscheidung des Titans aus der Lösung mit p-Chloranilin, wodurch das erstere nicht gefällt wird, nach dem Filtrieren im Filtrat mit Ammoniak in geringem Ueberschuß gefällt als Be $(OH)_2$, mit ammoniakalischer $(NH_4)NO_3$-Lösung gewaschen, geglüht und gewogen. Bei der Analyse von Silikatgesteinen wird das nach Wenger und Wuhrmann mit Ammoniak und NH_4Cl erhaltene Oxydgemisch zuerst mit Soda geschmolzen, SiO_2 abgeschieden und Phosphorsäure entfernt, dann mit Natriumbikarbonat behandelt, wodurch das meiste Titan und Eisen abgeschieden wird, endlich mit p-Chloranilin in der Kochhitze das ganze Titan gefällt und das Beryllium im Filtrat wie oben bestimmt. Strebinger.

F. L. Hahn. Potentiometrische Mikrotitrationen. Ztschr. f. analyt. Chem. 76 (1929), 146. (Chem. Inst., Universität Frankfurt.)

Zu der von E. Zintl und K. Betz (Ztschr. f. analyt. Chem. 74 (1928), 330) unter dem gleichen Titel erschienenen Arbeit bringt der Verfasser mehrfache Ergänzungen.

H. Thurnwald und **G. F. Hüttig.** Experimentelle Beiträge zur quantitativen Emissionsspektralanalyse. I. Zeitschr. f. analyt. Chem. 76 (1929), 260. (Inst. f. anorg. u. analyt. Chem., Deutsche Techn. Hochschule, Prag.)

Die Verfasser geben eine Zusammenfassung der prinzipiellen Grundlagen der verschiedenen Arbeitsrichtungen, sowie ein Literaturverzeichnis über dieses Arbeitsgebiet. Strebinger.

H. Thurnwald. Experimentelle Beiträge zur quantitativen Emissionsspektralanalyse. II. Zeitschr. f. analyt. Chem. 76 (1929) 335. (Inst. f. anorg. u. analyt. Chem., Deutsche Techn. Hochschule, Prag.)

An zahlreichen Versuchen wurde die Bestimmung des Zinks in Lösung und des Molybdäns in Stählen quantitativ spektralanalytisch mit Hilfe des Testverfahrens vorgenommen. Strebinger.

G. Spacu und **G. Suciu.** Ueber eine Schnellmethode zur gravimetrischen Bestimmung des Quecksilbers und des Kadmiums. Bulet. Soc. Stiinte Cluj 4, 403, 409. (Laboratorium f. analyt. Chemie, Universität Cluj, Rumänien.)

Die Verfasser berichten über zwei sehr empfindliche Fällungsformen für Hg und Cd, welche sie erhalten durch Fällung der neutralen Salze des Hg und Cd mit 2% KJ-Lösung im Ueberschuß und einer heißen Lösung von $[Cu\,en]_2(NO_3)_2$. Strebinger.

Bücherschau.

L. Orthner und **L. Reichel.** Organisch-Chemisches Praktikum. Verlag Chemie, Berlin 1929. Gebunden 10 Mark.

Dieses Buch trägt der Forderung der Zeit nach stärkerer Betonung der physikalischen Chemie im organisch-praktischen Unterricht Rechnung und unterscheidet sich dadurch allein schon wesentlich von Büchern ähnlichen Inhaltes. Durch sehr geschickt ausgewählte Beispiele zur Herstellung organischer Präparate, an welche sich jeweils deutliche Erörterungen physikalisch-theoretischer Fragen anschließen, wird der Praktikant schrittweise in die organisch-synthetische Arbeitsmethodik eingeführt und dabei zwangsläufig mit deren theoretischen Grundlagen bekannt gemacht. Zahlreiche Abbildungen vermitteln apparative Kenntnisse. Neben den üblichen bekannten einfachen Synthesen finden sich Beispiele aus allen Gruppen der organischen Chemie, insbesondere sei hingewiesen auf die Abschnitte über Naturstoffe, Kohlenhydrate, Eiweißstoffe, Lipoide sowie katalytische Präparate. Vom Standpunkte des Analytikers sind von besonderem Interesse die Ausführungen im analytischen Teil, in dem Stickstoff-, Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Halogen- und Schwefelbestimmung qualitativ und quantitativ behandelt werden. Die quantitativen Methoden — als Halbmikromethoden bezeichnet — stellen nach Darlegung der Autoren vereinfachte und vervollkommnete Modifikationen von Verfahren nach H. ter Meulen und J. Heslinga-Delft sowie von M. Dennstedt dar. Stickstoff sowie Halogene werden durch Verbrennung der Substanz im Wasserstoffstrom mit Hilfe eines Nickelkatalysators bestimmt, während der Gehalt an Kohlenstoff-Wasserstoff sowie Schwefel durch Erhitzen im Sauerstoffstrom unter Verwendung eines Braunsteinkatalysators, beziehungsweise eines Platinkontaktes, ermittelt wird. Obwohl nach Angabe der Verfasser sich diese Analysenverfahren an ihrem Institute durch 2½ Jahre bewährt haben, erscheint es mir dennoch verfrüht, in einem Lehrbuche, das in erster Linie als Hilfsmittel für Studenten gedacht ist, diese Methodik als einzige zu beschreiben und die allgemein verwendbaren Pregl'schen Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse, sowie die klassischen Makromethoden überhaupt nicht zu erwähnen.

Der Verlag hat die Arbeit der Autoren in dankenswerter Weise durch eine tadellose Ausstattung unterstützt. Strebinger.

Pregl-Festschrift. Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig, XII und 340 Seiten, 8°. Mit 1 Bildnis, 60 Abbildungen im Text und zahlreichen Tabellen. Broschiert 24 Mark, in Leinen gebunden 26 Mark.

Anläßlich des 60. Geburtstages wurde dem Jubilar eine Festschrift gewidmet, in welcher zahlreiche ehemalige Schüler Pregls und andere hervorragende Fachgenossen durch Originalbeiträge dem Schöpfer der quantitativen Mikroanalyse ihre Wertschätzung zum Ausdruck bringen. Für eine besonders gute Ausstattung dieses Sonderbandes, der im Rahmen des Jahrganges 1929 der Zeitschrift „MIKROCHEMIE" erschienen ist, gebührt dem Verlag vollste Anerkennung. —er.

Bericht der Tagung

des

Deutschen und Oesterreichischen Verbandes für Materialprüfungen der Technik.

(Verhandlungen über Mikrochemie.)

Vom 8. bis 11. Oktober fand in Wien in den Räumen des Ingenieur- und Architektenvereines (Wien, I. Eschenbachgasse 9) die Tagung des Deutschen und Oesterreichischen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik statt. Der dritte Tag (10. Oktober) war den Verhandlungen über Mikrochemie gewidmet.

Die Tagesordnung wies folgende Vorträge und Referate auf:

Einführender Vortrag. Doz. Dr. Feigl (Wien): Mikrochemie und Materialprüfung.

Einzelvorträge zum Verhandlungsgegenstand:

1. Prof. Dr. F. Paneth (Königsberg): Ueber einige radioaktive und spektroskopische Methoden in der Mikrochemie.

2. Doz. Dr. R. Strebinger (Wien): Quantitative anorganische Mikroanalyse.

3. Prof. Dr. H. Leitmeier (Wien): Neue Reaktionen zur Prüfung mineralischer Stoffe.

4. Dr. M. Nießner (Wien): Die richtige Erkennung von Schwefelseigerungen.

Ingenieur Deutsch vom Verband für Materialprüfung begrüßt die Anwesenden und ersucht, nachdem er über einige geschäftliche Angelegenheiten des Verbandes berichtet hatte, Prof. Paneth (Königsberg), die Tagung der Mikrochemie zu eröffnen.

Prof. Paneth begrüßt Hofrat Pregl (Graz) und bittet ihn, den Vorsitz zu übernehmen.

Hofrat Pregl: „Unvermutet trifft mich diese Ehrung. Aufrichtige Freude erfüllt mich, daß ich den Vorsitz an einer Stelle übernehmen darf, wo sich der Mikrochemie neue Bahnen eröffnen. Weiters möchte ich der Freude Ausdruck geben, daß ein so wichtiges und umfassendes Gebiet wie das der Materialprüfung der Mikrochemie erschlossen werden soll."

Er beantragt, die Diskussion über alle Vorträge zusammen nach dem letzten Referat zu eröffnen. (Angenommen.) Hofrat Pregl ersucht den Dozenten Feigl, seinen einführenden Vortrag zu beginnen.

Mikrochemie und Materialprüfung.

Von F. Feigl (Wien).

Wir begegnen in Wissenschaft und Technik sehr häufig der Tatsache, daß Fortschritte, die auf einem Teilgebiete erzielt werden, erst nach längerer Zeit sich auch auf anderen Gebieten geltend machen; ganz besonders gilt dies für sogenannte Hilfswissenschaften, indem diese mitunter schon eine beträchtliche Vervollkommnung erfahren haben können, ehe die Brauchbarkeit ihrer Ergebnisse anderwärts erkannt und diese zweckmäßig auch außerhalb eines Spezialgebietes Anwendung finden. Ein solches Mißverhältnis zwischen Anwendbarkeit und tatsächlicher Anwendung scheint derzeit zwischen der Mikrochemie und den chemischen Methoden der Materialprüfung zu bestehen. Die Leitung dieser Versammlung hat deshalb in dankenswerter Weise die Mikrochemie als Tagespunkt aufgenommen, um einem weiteren Auditorium von Fachmännern Gelegenheit zu bieten, selbst zu einem Urteil darüber zu gelangen, ob die Mikrochemie, welche ja in unserer Heimat stets eine besondere Pflegestätte gefunden hat, in ihrer derzeitigen Ausbildung in aussichtsreicher Weise für Zwecke der Materialprüfung dienstbar gemacht werden kann und ob von ihr erwartet werden darf, daß sie zur Lösung von neuen Problemen der Materialprüfung beizutragen vermag.

Die Aufgaben der Mikrochemie lassen sich ganz kurz zusammenfassen: Ausarbeitung von wissenschaftlich begründeten Methoden, die es gestatten, zur Darstellung, Zerlegung und Charakterisierung von Stoffen mit ganz geringen Mengen von Untersuchungsmaterial dieselben Operationen präparativ-synthetischer, analytischer oder physikalischer Natur auszuführen, zu denen normalerweise große Mengen der betreffenden Stoffe erforderlich sind. Darüber hinaus gehört es aber noch zu den Aufgaben der Mikrochemie, die Möglichkeit zu bieten, ganz kleine Substanzmengen, die mit großen Mengen anderer Stoffe vergesellschaftet sind, zu erkennen und zu bestimmen.

Schon nach dieser Aufgabenstellung ist es offensichtlich, daß direkte Beziehungen zwischen der Mikrochemie und der Materialprüfung bestehen, denn die Materialprüfung umfaßt ja außer der mechanisch-physikalischen auch die chemische Prüfung aller in der Technik verwendeten Baustoffe und Materialien, und eine weitgehende Unabhängigkeit von der Menge des Untersuchungsmaterials wird ihr ebenso erwünscht sein müssen wie die Möglichkeit der schnellen und sicheren Auffindung von Spuren bestimmter Stoffe in anderen; wissen wir doch aus vielfacher Erfahrung, daß die Eigenschaften von Werkstoffen durch geringe Beimengung oft weitgehend verändert werden können (As-Gehalt im Kupfer, Lithium- und Calciumgehalt in Legierungen, Veränderung der physikalischen Eigenschaften von Fe- und Stahlsorten durch Beigabe geringer Mengen anderer Metalle usw.).

Ehe auf ganz bestimmte Aufgaben der Materialprüfung hingewiesen sei, die derzeit schon mit den Methoden der Mikrochemie lösbar sind und die einen Ausblick auf weitere Zusammenarbeit eröffnen, erscheint es nötig, zunächst eine kurze Uebersicht über die Technik der mikrochemischen Arbeitsweise zu geben. Wie bereits erwähnt, ist das Objekt der Mikrochemie die tunlichst kleine Substanzmenge, und deshalb dürfen wir die um die Mitte des 18. Jahrhunderts durch Marggraf erfolgte erstmalige Verwendung des Mikroskops für Zwecke der Chemie als die Geburtszeit der Mikrochemie ansehen; aber erst etwa 100 Jahre später hat Teichmann (1853 bis 1857) die mikroskopische Identifizierung des Blutes durch die Herstellung charakteristischer Häminkristalle beschrieben, die zurecht noch heute den Namen ihres Schöpfers führen, und er ist damit der eigentliche Begründer einer klassischen Richtung der qualitativen Mikroanalyse geworden, welche durch die mikroskopische Diagnose der vom Chemiker selbst hergestellten kristallinischen Formen der verschiedensten anorganischen und organischen Verbindungen den Nachweis kleiner Substanzmengen ermöglicht. Der Ausbau dieser Methode der klassischen qualitativen Mikroanalyse, welche auch als Prinzip der Kristallfällung oder Mikrokristalloskopie bezeichnet wird, und wofür wir in der mikrochemischen Literatur bis zum heutigen Tage immer wieder Veröffentlichungen finden, knüpft sich vornehmlich an die Namen Harting, Haushofer, Behrens, Emich, Kley und Schoorl.

In der Mikrokristalloskopie bildet das unter dem Mikroskop erzeugte und betrachtete Kristallindividuum das Nachweismittel; hiezu genügen oft Tausendstel-, ja mitunter Millionstelmilligramm Substanz, mit welchen auf Objektträgern Niederschlagsreaktionen aus-

zuführen sind.. Das kann in der Weise geschehen, daß Tröpfchen der zu prüfenden Lösung (feste Substanzen müssen zunächst in Lösung gebracht werden) mit einem Körnchen des betreffenden Reagens versetzt werden; indem dann von diesem Körnchen eine konzentrierte Lösung in die Lösung des fraglichen Stoffes diffundiert, entstehen charakteristische Erkennungsformen, oft in relativ großen Kristallen. Statt auf diese Weise kann auch so vorgegangen werden, daß (insbesondere bei sauren Probelösungen) das Tröpfchen eingedunstet und hierauf erst die Reagenslösung zum Trockenrückstand zugefügt wird; schließlich ist auch die Vereinigung gesonderter Tröpfchen von Reagens und Probe statthaft, mitunter können auch feste, schwerlösliche Stoffe durch Umsetzungsreaktionen in neue charakteristische Kristallformen übergeführt werden. Zur Agnoszierung der Kristallform so gebildeter Niederschläge genügt ein einfaches Mikroskop, da bloß schwache und mittlere Vergrößerungen benötigt werden. Die Durchführung derartiger Kristallfällungen kann ohneweiters auch von Nichtchemikern ausgeführt werden, sofern diesen die notwendigen Reagentien sowie eine ausreichende Beschreibung der charakteristischen Kristallformen zur Verfügung stehen. Zweckmäßig ist oft die Anstellung von Parallelversuchen mit Standardlösungen. Eine umfangreiche Buchliteratur, zum Teil mit Abbildungen, erleichtert die Agnoszierung nahezu aller organischer Verbindungen und zahlreicher organischer durch Kristallfällung[1].

Bezeichnen wir die absolute Menge (in µg) eines Stoffes, die durch die Kristallfällung noch identifiziert werden kann, als „Erfassungsgrenze", so ist diese im allgemeinen sehr selten höher als 1 µg; vielfach begegnen wir Werten, die nur hundertstel bis tausendstel dieser Menge ausmachen.

Als ein besonderer Vorteil bei der Durchführung von Kristallfällung darf hervorgehoben werden, daß sie durch Herstellung von Dauerpräparaten oder mikrophotographischen Abbildungen die Möglichkeit bietet, das Ergebnis von Untersuchungen dauernd festzuhalten.

Die Identifizierung von Stoffen durch Kristallfällung setzt stets die Entstehung schwer löslicher oder unlöslicher Niederschläge voraus und ermöglicht durch geeignete Auswahl der Fällungsmittel auch den Nach-

[1] Eine Angabe diesbezüglicher Behelfe findet sich in F. Emichs Lehrbuch der Mikrochemie 1926, S. 4 und 125. — Es sei hier erwähnt, daß das ausgezeichnete Werk von W. Böttger, Qualitative Analyse, Leipzig 1925, mikrochemische Reaktionen durch Kristallfällung in jenem Ausmaße bespricht, wie es eine Angliederung und Einordnung in andere analytische Nachweisarten erfordert.

weis bestimmter Stoffe neben anderen. Auch für die Analyse eines unbekannten Gemisches kann die Kristallfällung angewendet werden, wenn, wie Schoorl es getan hat, die mikrochemische Analyse die Trennungsmethoden der bekannten makrochemischen Analysengänge übernimmt und die Kristallfällung erst dort ansetzt, wo es sich um die Identifizierung von bereits isolierten Substanzen handelt. Hiezu ist natürlich die Durchführung aller jener Operationen im Mikromaßstab erforderlich, wie sie die Makroanalyse verlangt, d. h. Fällung von Niederschlägen durch Gase oder Flüssigkeiten, Reinigung durch Waschen und Dekantieren, Filtration, Auflösung in Säuren oder Alkalien usw. Dank der Arbeiten von F. Emich und dessen Schule ist die mikrochemische Technik derartiger Operationen so ausgebildet und die hiezu nötigen Geräte und Vorrichtungen so verfeinert und vervollkommnet worden, daß die Ausführung der für die Analyse erforderlichen Operationen keinerlei Schwierigkeiten macht. Ich erwähne bloß die sogenannten Spitzröhrchen, welche durch Zentrifugieren oder Abhebern mittels kapillarer Heber die Sammlung kleiner Niederschlagsmengen in kleinem Raume gestatten, an welche auch erforderlichenfalls die mikroskopische Betrachtung anschließen kann, die verschiedensten Arten der Mikrofiltration, Geräte zum Trocknen von Niederschlägen, ferner Mikropipetten und -büretten, welche, wie zum Beispiel die Bangsche Bürette (bei einem Fassungsraum von 2 bis 5 ccm), die Dosierung von flüssigen Reagentien bis zu 0,01 ccm gestatten, wobei ich bemerken will, daß die nach Emichs Vorschlag konstruierte Wermuth-Bürette noch $^1/_{50.000}$ ccm zu messen gestattet. (Herr Hofrat Emich, Graz, hat in gütiger Weise zahlreiche für mikrochemische Arbeiten erforderliche Geräte aus seinem Institute, sowie Geräte, die in handlicher Packung zur Nachsendung an Herrn Benedetti-Pichler nach Amerika bestimmt waren, für die Ausstellung zur Verfügung gestellt, so daß Interessenten dieselben besichtigen und Aufklärungen erhalten können.)

Die Kristallfällung ist aber nicht die einzige Methode zur Identifizierung kleiner Substanzmengen unter dem Mikroskop; es lassen sich bei kräftiger Durchleuchtung des mikroskopischen Objektes auch Färbungen erkennen, sei es in Lösung in Kapillaren bei axialer Durchleuchtung, sei es in Schmelzen (sogenannten „Perlen"), die so klein sind, daß ihre Färbung mit freiem Auge nicht mehr wahrnehmbar ist, seien es schließlich, wie gleichfalls Emich[2] erstmalig gezeigt hat, Färbungen, welche durch Umsetzungen auf Gespinstfasern erzeugt werden. Alle derartigen

[2] Monatsh. f. Chem. 22 (1901), 670; 23 (1902), 76.

Farbnachweise sind sehr empfindlich; so sind beispielsweise noch 0,0005 μg HCl oder 0,0003μg NaOH auf Lackmusseidenfäden durch die entsprechenden Umfärbungen des Lackmusfarbstoffes zu erkennen. Von welcher außerordentlichen Leistungsfähigkeit solche mikrochemische Nachweise sein können, zeigen die Methoden, die Emich für die qualitative organische Elementaranalyse ausgearbeitet hat. So liegt die Grenze des Kohlenstoffnachweises in einem von Emich[3] ersonnenen Apparate bei einigen Millionstelmilligramm: es läßt sich daher in einigen Milligramm Blumendraht (99,7% Fe) noch der Kohlenstoffgehalt erkennen; um eine Prüfung auf Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel oder Halogen vorzunehmen, genügen im allgemeinen je einige Tausendstelmilligramme[4].

Bezüglich der Anwendung des Mikroskopes sei nur noch auf dessen Verwendung zum Auslesen von Pulverbestandteilen zwecks weiterer Verarbeitung verwiesen, wofür sich besonders das binokulare Mikroskop eignet, auf die Möglichkeit von Längenmessungen (bei Kenntnis der Dichte auch annähernder Gewichtsbestimmung von Metallkügelchen)[5], ferner bei geeigneter Adaptierung des Mikroskopes auf die Betrachtung von Kristallen im polarisierten Lichte und auf die Bestimmung von Brechungsindices. Die Veränderung der Brechungsverhältnisse in Flüssigkeiten durch minimale Verunreinigungen sind in der letzten Zeit von Emich mikrochemisch ausgewertet worden. Die darauf beruhenden „Schlierenmethoden“* gestatten es, mitunter Verunreinigungen auch dann zu erkennen, wenn andere Methoden nicht mehr zum Ziele führen.

Daß außer analytischen Operationen auch zahlreiche präparative Methoden, wie Umkristallisieren, Ausschütteln, Extrahieren, Sublimieren, Destillieren usw., mit kleinen Substanzmengen dank hiezu ersonnener Behelfe leicht möglich sind, möchte ich in diesem Zusammenhange nur kurz erwähnen; so konnte A. Fuchs[6], einer der Schüler F. Emichs, zeigen, daß eine Reihe von organischen Präparaten, ausgehend von wenigen Milligramm Substanz, sich auf mikrochemischem Wege darstellen lassen, indem alle Operationen in Kapillarröhrchen ausführbar

[3] Ztschr. f. anal. Chem. 56 (1917), 1.

[4] F. Emich, Ztschr. f. anal. Chem. 54 (1915), 498; 56 (1917), 10; H. Mayer, Analyse u. Konstitutionsermittlung organ. Stoffe, 1922, 249.

[5] Dieses von V. Goldschmidt ersonnene Verfahren der mikrometrischen Ausmessung von Gold ist neuerdings von Haber und Mitarb. (Ztschr. anorg. Chem. 153 (1926), 177) für die Ermittlung kleiner Goldmengen verwendet worden.

[6] Monatsh. f. Chem. 43 (1922), 129.

* Monatsheft f. Chem. 50 (1928), 269; 53-4 (1929), 312.

sind. Bezüglich der Bestimmung physikalischer Konstanten sei bemerkt, daß nach einer von Emich[7] erdachten Methode sich Siedepunkte mit 1 Kubikmillimeter Flüssigkeit ermitteln lassen und aus 0·1 ccm noch 10 Fraktionen gewonnen werden können[8]. (Eventuell Anwendung für die Rohöl- und Leuchtöl-Fraktionierung.)

Aus dem bisher Mitgeteilten können Sie ersehen, daß das von F. Emich bereits 1909 aufgestellte Programm, möglichst alle Eigenschaften von Stoffen an kleinen Mengen zu ermitteln, schon nach vielen Richtungen hin verwirklicht worden ist[9]. Im Rahmen dieses Programms wurden aber in Emichs Institut zum erstenmal Methoden der Niederschlagsbehandlung ausgearbeitet, welche bewiesen, daß grundsätzlich auch quantitative Bestimmungen durch Wägung mit ganz geringen Materialmengen ausführbar sind. Den Weg in die analytische Praxis hat F. Pregl gebahnt, der sich 1910 dem Problem zuwandte, die quantitative organische Elementaranalyse (das heißt Bestimmung von C, H, N, S und Halogen in organischen Verbindungen) mit kleinen Substanzmengen auszuführen, und der diese Aufgabe nach jahrelanger mühevoller Arbeit in genialer Weise gelöst hat. Die Lösung der von ihm bearbeiteten Probleme war nicht nur für die Entwicklung der organischen Chemie von fundamentaler Bedeutung, sondern seine Forschungen haben auch eine neue Epoche auf dem Gebiete der organischen und anorganischen quantitativen Mikroanalyse begründet.

Die quantitative Mikroanalyse verlangt vor allem die bis auf µg genaue Wägbarkeit kleiner Substanzmengen, und zwar innerhalb eines tunlichst großen Wägebereiches, da ja die gewichtsmäßige Erfassung kleiner Substanzmengen stets durch Differenzwägung vorgenommen wird und darum gleichzeitig mit dem Probegut auch Sammelgefäße mit gegenüber der Probe beträchtlichen Gewichten zur Wägung gelangen müssen. Das war vordem mit der sogenannten Nernst-Waage, die von Emich und dessen Mitarbeiter Donau verwendet wurde, nur in einzelnen Fällen möglich, weil deren Wägungsbereich und Leistungsfähigkeit außerordentlich klein war, so daß nur eine beschränkte Zahl brauchbarer Sammelgefäße daran hatten gewogen werden können.

---

[7] Monatsh. f. Chem. 38 (1917), 219.

[8] Die Beschreibung dieses von Emich herrührenden Verfahrens erfolgte durch dessen Mitarbeiter Lanyar und Zechner. Monatsh. f. Chem. 43 (1922), 405.

[9] Eine Uebersicht darüber und zugleich eine genaue Darstellung vermittelt das ausgezeichnete Werk F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., München, 1926.

Pregl gelang es nun im Verein mit dem Waagenbauer W. H. F. Kuhlmann, Hamburg, dessen empfindliche „Probierwaage für Edelmetalle" so zu verbessern und zu verfeinern, daß diese Waage bei einer absoluten Genauigkeit von ± 0·001 mg eine Maximalbelastung von 20 g verträgt. Dadurch ergab sich für die Ausarbeitung quantitativer Mikromethoden eine Freiheit, die für die Entwicklung der Mikroanalyse von der allergrößten Bedeutung war. Man darf nun aber nicht etwa glauben, daß mit der Möglichkeit der exakten Wägung kleiner Substanzmengen das Problem der quantitativen Mikroanalyse schon restlos gelöst ist, indem dann lediglich eine Uebertragung bekannter Makromethoden in den Mikromaßstab nötig wären, um zum Ziele zu gelangen. Es dürfte einleuchtend sein, daß kleine Fehlerquellen, die beim makrochemischen Arbeiten im buchstäblichen Sinne gar nicht ins Gewicht fallen, bei der Mikroanalyse enorme Fehler bedingen können. Daher bedarf es bei der Uebertragung von Makromethoden ins Mikrochemische eines eingehenden Studiums und einer genauen Kenntnis und Berücksichtigung aller chemischen und physikalischen Teilphänomene beim Verlauf der zugrunde liegenden chemischen Umsetzung, sowie besonders hoher Anforderungen an die Gewichtskonstanz der zu wägenden Objekte. Hiefür gibt die von Pregl ausgearbeitete Methode der quantitativen organischen Elementaranalyse ein aufschlußreiches Bild, und die 1912 erstmalig in Abderhaldens Handbuch erschienene Abhandlung, sowie die 1917 veröffentlichte Monographie Pregls über organische Mikroanalyse[10] werden für alle Zeiten Dokumente menschlichen Scharfsinnes bleiben. Es ist hier nicht der Ort, um in Einzelheiten der Methodik der Preglschen Mikroelementaranalyse einzugehen; es sei nur bemerkt, daß die C-H-Bestimmung von den seit Liebig verwendeten Makromethoden eigentlich lediglich das Prinzip der Verbrennung mit CuO und das Auffangen des CO_2 und H_2O in Adsorptionsgefäßen übernimmt, im übrigen aber sowohl bei der Füllung der Verbrennungsröhrchen, als der Art, Form und Verbindung der Adsorptionsgefäße und Mechanik der Luftdurchleitung besondere Maßnahmen erfordert. Aber der Aufwand an peinlicher Genauigkeit bei der Einhaltung der Analysenbedingungen, die eben auf alle Teilvorgänge Rücksicht zu nehmen haben, macht sich reichlich belohnt durch die Oekonomie der Mikroverbrennung: die eigentliche Verbrennung erfordert nur 20 bis 25 Minuten bei einer Substanzmenge von 2 bis 5 mg gegenüber einem Zeitaufwande von zirka 2 Stunden und einigen Zehntel-

[10] F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Aufl., Berlin, 1923.

gramm Substanz bei der Makroverbrennung. Ganz das gleiche gilt für die von Pregl ersonnene Mikromethode des sogenannten Dumas-Verfahrens für die Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen, bei welchem das Volumen an erzeugten elementaren Stickstoff im Mikroazotometer auf 0·01 ccm ablesbar und bis auf 0·001 ccm abschätzbar ist und die Bestimmung noch mit 2 mg Substanz in 20 bis 25 Minuten durchgeführt werden kann. Daß auch für die Bestimmung von Halogen, Schwefel, Phosphor und Arsen in organischen Substanzen von Pregl zum Teil gemeinsam mit H. Lieb neue Arbeitsvorschriften ausgearbeitet wurden, die gegenüber den bisher verwendeten Makromethoden weitestgehende Material-, Zeit- und Raumersparnis bedeuten, sei noch ganz kurz erwähnt. Aber diese Material-, Raum- und Zeitersparnisse sind nicht die einzigen Vorteile bei mikrochemischen Analysen. Es kommt noch hinzu, und gerade das dürfte für die Materialprüfung von erheblicher Bedeutung sein, daß mikrochemische Methoden oft die einzige Möglichkeit bieten, die Bearbeitung von Problemen anzugehen, denen man bisnun wegen Mangel an Material überhaupt nicht nähertretenkonnte. Das hat sich insbesondere bei zahlreichen Forschungen auf dem Gebiete der organischen, physiologischen und medizinischen Chemie gezeigt, die ohne Anwendung der Preglschen Methoden überhaupt nicht hätten zur Durchführung gelangen können. Bekanntlich ist deshalb auch Pregls Verdienst, durch seine Analysenmethoden neue Forschungsgebiete zugänglich gemacht zu haben, 1923 durch die Verleihung des Nobelpreises in der internationalen Gelehrtenwelt anerkannt worden. Wenn Pregl noch bei der ersten Auflage seines Werkes jene Arbeiten zitieren konnte, bei denen seine mikrochemischen Analysen zur Anwendung gelangten, so wird dies bei der Neuauflage seines Werkes, die wir bald erwarten dürfen, wohl nicht mehr möglich sein, denn der Umfang solcher Zitate müßte größer sein als das gesamte Werk, so weit verbreitet ist heute die Anwendung der quantitativen organischen Mikroanalyse. Dieselbe kommt aber nicht etwa nur bei Forschungsarbeiten zur Anwendung, nahezu jede größere Fabrik und jedes Untersuchungslaboratorium verwendet heute die Preglsche Elementaranalyse.

Für Zwecke der Materialprüfung dürfte von Interesse sein, daß bereits 1919 CO_2- und Feuchtigkeitsbestimmungen in Gesteinen mittels der Preglschen Mikroelementaranalyse vorgenommen worden sind[11].

[11] G. K. Almström, I. pr. Ch. 99 (1919), 312.

Erwähnt sei ferner, daß auch die Verbrennung explosiver Substanzen nach der Pregl schen Mikromethode viel weniger Schwierigkeiten bereitet, als nach der Makromethode[12]. Mit großer Genauigkeit und in kurzer Zeit lassen sich durch die Mikroelementaranalyse auch Heizwertbestimmungen an festen und flüssigen Brennstoffen ausführen, indem die C- und H-Gehalte die für die Errechnung des Heizwertes erforderlichen Daten liefern.

Soviel ich aus der Literatur entnehmen konnte, hat vor mehreren Jahren die Frage, ob man bestimmte Eisensorten nach ihrem Stickstoffgehalt voneinander unterscheiden könne, den Gegenstand einer lebhaften Diskussion auf einer Tagung des Verbandes der Eisenhüttenleute gebildet; ich möchte mir bloß den Hinweis erlauben, daß eine systematische Prüfung dieser Frage mit Hilfe der Pregl schen Mikrostickstoffbestimmung wahrscheinlich durchführbar wäre, desgleichen auch die Feststellung, wie weit die bei der Stickstoffhärtung von Stahl gebildete Nitritzone reicht. Es gibt zweifellos noch eine große Zahl anderer Fragen der Materialprüfung, bei deren Lösung die Pregl schen Methoden wertvolle Dienste leisten können; erwähnt sei bloß die leichte Verbrennbarkeit bituminöser Stoffe (die auf makrochemischem Wege große Schwierigkeiten bietet), die Möglichkeit der Verbrennung von Erdfarben zur Feststellung als Vergütungsmittel beigemengter organischer Farbstoffe, ferner die Stickstoffbestimmung in Seidengeweben zur Ermittlung des Gehaltes an Rohseide.

Die völlige Ersetzbarkeit von Makro- durch Mikrobestimmungen betrifft sowohl die organische als auch die anorganische quantitative Analyse; es gibt keine diesbezügliche prinzipielle Methode, die nicht auch schon im Mikromaßstab ausgeführt worden wäre. Wir kennen heute bereits für eine große Zahl von Metallen quantitative Mikrobestimmungsmethoden, bei denen das zu bestimmende Metall entweder in Form unlöslicher wägungsfähiger Verbindungen zur Abscheidung und Isolierung gelangt oder elektrolytisch in einer handlichen Elektrolysenapparatur, die erstmalig von Pregl zur elektroanalytischen Bestimmung des Kupfers beschrieben[13], neuerdings von Benedetti-Pichler, von Strebinger und anderen zur Abscheidung auch anderer Metalle verwendet wurde (auch Leitfähigkeitstitrationen lassen Mikrobestimmungen zu), dann gas- und maßanalytische Bestimmungen verschiedenster Art, welch letztere dank der bequemen und exakten Dosierung von Reagenzien

[12] G. K. Almström, I. pr. Ch. 95 (1917), 267.
[13] Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Aufl., 1926, S. 164.

durch Mikrobüretten besonders expeditiv sind, und schließlich kolorimetrische und nephelometrische Methoden, bei denen die Menge des fraglichen Stoffes durch die Messung der Farbintensität oder der Trübungsstärke eines Reaktionsproduktes gemessen werden kann. Zur Illustration der Leistungsfähigkeit solcher quantitativer Mikrobestimmungen, für welche in der Regel 1 bis 5 mg Substanz zur Verarbeitung hinreichen, möge noch der Hinweis dienen, daß nach H. Kleinmann[14] die quantitative Bestimmung von 0,5 µg P_2O_2 in 25 ccm Lösung auf nephelometrischem Wege mit einer Genauigkeit von ± 0,5 Prozent möglich ist (Anwendung: Untersuchung von Kohlen für metallurgische Zwecke), und daß neuerdings von Egg und Jung[15] die bakterizide Wirkung kleiner Silbermengen in Wasser quantitativ verfolgt werden konnte. Selbstverständlich bestehen mikrochemische Methoden nicht bloß für die Bestimmung von Metallen, sondern auch für Nichtmetalle und sogenannte Säurereste.

Bezüglich der von Pregl ersonnenen elektroanalytischen Kupferbestimmung möchte ich auf ein praktisches Ergebnis hinweisen, das Beachtung verdient. Die Bestimmung des Kupfergehaltes in Gemüsekonserven ist, da es sich naturgemäß nur um geringe Kupfermengen handelt, eine eminent mikrochemische. Ehe nun Pregl seine mikroelektrolytische Methode schuf, bestand das Verfahren des Codex alimentarius austriacus darin, große Mengen von Konserven aufzuschließen und zu veraschen, um hernach durch sulfidische Fällung und Abglühen zu CuO den Kupfergehalt zu ermitteln, eine Prozedur, die für eine Bestimmung mehrere Tage in Anspruch nahm. Für die mikroelektrolytische Kupferbestimmung bedarf es bei gleicher Genauigkeit des Ergebnisses kaum mehr als einer Stunde, und es genügen 20 bis 25 g des Inhaltes einer Konservendose. Interessanterweise waren die ersten Konserven, die in der Zeit von 1912 bis 1915 an der Lebensmitteluntersuchungsanstalt in Innsbruck geprüft wurden, vielfach „überkupfert". In der späteren Zeit aber war nur selten eine überkupferte Konserve zu finden. Die Beseitigung dieses Uebelstandes war zweifellos zum großen Teil auf die durch die Mikrobestimmung des Kupfers wesentlich erleichterte Kontrolle zurückzuführen, welche durch Anzeigen und Bestrafung die Fabrikanten zwang, die gesetzlichen Vorschriften einzuhalten.

Die quantitative Bestimmung von Metallen in Legierungen auf mikrochemischem Wege ist für praktische Zwecke schon mehrfach ausgeführt worden. Von Beispielen, die zeigen, daß man ohne Beschädi-

[14] Biochem. Ztschr. 125 (1921), 296 und 308.
[15] Pregl-Festschrift der Ztschr. Mikrochemie, 1929, S. 46.

gung des Untersuchungsmaterials von wertvollen Stücken Art und Zusammensetzung bestimmen kann, seien bloß die folgenden angeführt: Benedetti-Pichler[16] bestimmten qualitativ und quantitativ in antiken Bronzen Sn, Cu, Ag, Pb und Ni, Strebinger[17] konnte in einem Bruchteil eines Kettengliedes (Gewicht ist 10 mg) eines altägyptischen Schmuckstückes qualitativ und quantitativ Au, Ag, Cu und Sn feststellen und bestimmen, ja sogar mit 3 bis 5 mg feinen Bohrspänen aus prähistorischen Funden (Ring und Nadel), die zum Teil aus reinem, zum Teil aus Ag- und Sn-hältigem Kupfer bestanden, Vollanalysen ausführen.

Wegen des Umstandes, daß zu quantitativen Mikrobestimmungen kaum mehr als 1 bis 5 mg Substanz benötigt werden, sind anfänglich Befürchtungen ausgesprochen worden, daß es unmöglich sein könnte, bei so geringen Materialmengen richtige Durchschnittsproben zu ziehen. Diese Befürchtungen sind jedoch — gute Durchmischung des Probegutes vorausgesetzt — gänzlich unzutreffend, wie Versuche von Strebinger[18] und Versuche sowie mathematische Ueberlegungen von Benedetti-Pichler und Baule[19] ergeben haben. So lieferten Mikrobestimmungen von C und Ni im Stahl und Eisen, S-Bestimmungen im Pyrit, ferner C, H, S, Asche und Feuchtigkeitsbestimmungen in Kohlen, sowie Bestimmungen in künstlich hergestellten Stoffgemischen richtige und mit den durch Makrobestimmungen ermittelten Werten völlig übereinstimmende Durchschnittszahlen. Von Materialien, die eine genügende Zerkleinerung nicht oder nicht in einfacher Weise gestatten, wägt man die üblichen Makromengen ein, bringt in Lösung, füllt auf ein bestimmtes Volumen auf und führt die Mikrobestimmung mit einem entsprechend geringen Bruchteil der Lösung aus. Von einigen Aufgaben der technischen Materialprüfung, die sich mit Hilfe mikrochemischer Methoden ausführen ließen, seien genannt: qualitative und quantitative Analyse von Rostschutzmitteln, Mineralfarben, Beiz-, Beschwerungs- und Appreturmitteln auf Geweben, Wasseranalyse (vornehmlich auf Stoffe, die Betonschäden hervorrufen); eine nephelometrische Härtebestimmung (in 5 ccm H^2O) gestattet beispielsweise den Verlauf der H_2O-Reinigung bequem zu kontrollieren[20].

Wie bereits erwähnt, gehört zu den Aufgaben der Mikrochemie auch die Aufsuchung und Bestimmungen ganz kleiner Stoffmengen, die neben großen Mengen anderer Stoffe vorliegen. Emich hat für diese

[16] F. Emich, Lehrbuch, S. 158.
[17] Fortschritte der Mikrochemie, Leipzig, 1928, S. 10.
[18] R. Strebinger u. L. Radlberger, Oest. Cem.-Ztg. 22 (1919), 67.
[19] A. Benedetti-Pichler, Ztschr. analyt. Chem. 61 (1922), 305.
[20] F. Feigl u. F. Pavelka, Mikrochemie II (1924), 84.

praktisch sehr wichtige Aufgabe die treffende Bezeichnung „Spurensuche" eingeführt[21]. Zur Lösung solcher Aufgaben sind zuweilen für qualitative Nachweise Kristallfällungen geeignet; ich nenne hier bloß den Nachweis von Nickel neben Kobalt mit Dimethylglyoxim, von welchem bemerkenswert ist, daß in der mikrochemischen Ausführung ein Teil Nickel neben 5000 Teilen Kobalt gut zu erkennen ist, während makrochemisch nur ein viel ungünstigeres „Grenzverhältnis" zu erzielen ist. Aber solcher Beispiele gibt es bei den Methoden der klassischen qualitativen Mikroanalyse nur wenige, vielfach sind sie zur Spurensuche unzulänglich. In neuerer Zeit ist deshalb diesem Teilproblem der Mikroanalyse erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet worden und es hat sich gezeigt, daß für Zwecke der Spurensuche vor allem die Verwendung solcher organischer Verbindungen vorteilhaft ist, die mit dem zu ermittelnden Stoffe sogenannte Komplexverbindungen bilden, das heißt Verbindungen, welche einen von den normalen Salzen abweichenden Aufbau in bezug auf die Verteilung der den einzelnen Atomen innewohnenden Valenzkräfte aufweisen[22].

Die Bildung solcher Komplexverbindungen ist oft für bestimmte Stoffe spezifisch und die Verbindungen selbst zeichnen sich häufig durch Farbigkeit oder Schwerlöslichkeit aus. So sind wir zum Beispiel in der Lage, Spuren von Silber (5 μg in 5 ccm, einer Verdünnung 1:5,000.000 entsprechend) neben allen anderen Metallen nachzuweisen[23], wenn wir uns der organischen Verbindung Dimethylamidobenzylinderhodanin bedienen, welche in saurer Lösung nur mit Ag-Salzen einen rotvioletten Niederschlag liefert. Solche kleine Silbermengen, welche etwa im Blei einem Silbergehalte von 0·0005% entsprechen, konnten bisher nur auf ziemlich umständlichem Wege und ausgehend von beträchtlichen Mengen Untersuchungsmaterial nachgewiesen werden. Der mikrochemische Nachweis erfordert 2 g Material und einen Zeitaufwand von etwa 10 Minuten gegen 25 bis 50 g und 50 bis 70 Minuten, abgesehen von kostspieligen Einrichtungen. Natürlich kann dieser Silbernachweis außer zur Feststellung eines Ag-Gehaltes in Weichblei, Handels- oder Elektrolytkupfer und dergleichen auch zur schnellen Identifizierung von Versilberungen, bzw. Resten derselben dienen, sowie zur Ermittlung, ob eine Sterilisation von Wasser mittels des Katadyn(Krause)verfahrens vorgenommen ist. Von welcher großen Empfindlichkeit solche mit organi-

[21] Lehrbuch der Mikrochemie, München 1926, Vorwort zur 2. Aufl., S. 5.

[22] Vgl. hiezu eine zusammenfassende Darstellung von F. Feigl, Ztschr. f. angew. Chem. 39 (1926), 393.

[23] F. Feigl, Ztschr. f. analyt. Chem. 74 (1928), 380.

schen Reagenzien bewirkten Nachweise sein können, mag der Umstand erläutern, daß ein Teil Eisen noch neben 100,000.000 Teilen Wasser mittels des Dimethylglyoxims[24] und 1,2 μg Mangan mittels Benzidin noch in 150 ccm Wasser erkennbar sind, was einer Empfindlichkeit 1 : 125,000.000 entspricht[25]; bekanntlich ist die Mn-Freiheit für Färbereiwasser besonders wichtig, um Flecken und Farbtrübungen auf Geweben auszuschließen. Herr Prof. Leitmeier wird in seinem Referate einige Nachweise besprechen und vorführen, die auf der Verwendung komplex-chemischer Reaktionen beruhen. Sie werden darunter eine einfache Farbreaktion kennenlernen, die es gestattet, innerhalb einer Minute Magnesit von Dolomit zu unterscheiden, ein mikrochemischer Nachweis, der zweifellos von materialtechnischer Bedeutung ist und zur schnellen Beurteilung von Gesteinsproben geradezu an Stelle einer quantitativen Analyse treten kann.

Dem Einfluß, den die physikalische Chemie und physikalische Methoden innerhalb der modernen Chemie ausüben, hat sich auch die Mikrochemie nicht entzogen. Der Vortrag des Herrn Prof. Paneth, Königsberg, dessen bedeutungsvolle Arbeiten auf dem Gebiete der radiometrischen Indikatoren richtunggebend geworden sind, wird Ihnen zeigen, daß radiometrische und spektrometrische Methoden in der qualitativen und quantitativen Mikroanalyse ganz neue Wege eröffnen, die für die Materialprüfung von außerordentlichem Werte sein können. Die Empfindlichkeit solcher physikalischer Methoden ist zuweilen eine derartige, daß man füglich von einer Ultra-Mikrochemie sprechen könnte.

Eng verbunden mit einem sehr aktuellen Problem der physikalischen Chemie und von besonderer Bedeutung für die Spurensuche dürften auch solche Reaktionen sein, bei denen der nachzuweisende Stoff ein Katalysator von Reaktionen ist, die für sich allein gar nicht oder nur sehr langsam verlaufen. In solchen Fällen wird dann die katalysierte Reaktion zum Nachweismittel für Spuren bestimmter Stoffe. Wir kennen bereits einige solcher Fälle; ich erwähne bloß die Beschleunigung, welche die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Natriumthiosulfat durch Kupferspuren erfährt, eine Katalyse, die von F. Hahn[26] zum Nachweis (unter geeigneten Bedingungen sogar zur Messung) ganz kleiner Kupfermengen empfohlen worden ist. Diese

[24] Tschugaeff und Orelkin, Chem., 1915, II, 49.
[25] F. Feigl, Chem. Ztg. 44 (1920), 689.
[26] F. L. Hahn und G. Laimbach, Ber. 55 (1920), 3070.

Reaktion ist bereits für Materialprüfungszwecke verwendet worden, indem sie die schnelle Unterscheidung von Kupferseide und Viskoseseide gestattet. Herr Prof. Leitmeier wird ihnen einige außerordentlich empfindliche Nachweise von Phosphorsäure, Kieselsäure, Sulfiden sowie von Fluor vorführen, welche auf dem Prinzip solcher Katalysenreaktionen beruhen, von denen vielleicht der SiO_2-Nachweis für Zwecke der Materialprüfung gute Dienste leisten kann, weil er es erlaubt, innerhalb weniger Minuten die Angreifbarkeit von Glas, Email und anderer kieselsäurehaltiger Materialien durch Wasser oder Alkalien festzustellen, was für die Bewertung derartiger Materialien wohl von einiger Wichtigkeit sein dürfte. Für Zwecke der Materialprüfung wird ja häufig eine Gesamtanalyse weniger aufschlußreich sein als eine möglichst schnelle Feststellung des Vorhandenseins bestimmter Stoffe oder bei Beanspruchung von Werkstoffen eine möglichst schnelle zahlenmäßig festlegbare Konzentrationsänderung bestimmter Stoffe, die quasi als Leitstoffe von Belang sind, wie die eben angegebene SiO_2-Löslichkeit. Gerade in solchen Fällen werden spezifische und empfindliche Reaktionen gut brauchbar sein, zumal solche oft den Vorteil haben, daß sie bei einer makrochemischen Ausführung (zum Beispiel als Eprouvettenreaktion) in bezug auf den nachzuweisenden Stoff eine solche niedere Erfassungsgrenze aufweisen, daß man auf eine mikroskopische Betrachtung verzichten kann. Häufig sind sie auch in Form von Tüpfel- oder Tropfenreaktionen durchführbar und falls nötig, läßt ihre Anwendung in der klassischen Form der qualitativen Mikroanalyse noch eine weitere Herabsetzung ihrer Erfassungsgrenze zu.

Vielleicht darf ich in diesem Zusammenhange auf einige Beispiele hinweisen, in denen es mir gelungen ist, durch Verwendung mikrochemischer Reaktionen einige Fragen zu lösen, die möglicherweise auch vom Standpunkt der Materialprüfung von einigem Interesse sind. In einem Falle handelte es sich darum, festzustellen, woher Anlauffarben herrührten, die auf Kettengliedern aus einer Spezialegierung entstanden waren; besonders rätselhaft war es, daß einige Sendungen des gleichen Produktes gänzlich unversehrt waren, während andere eben wegen der Verfärbung unverkäuflich blieben. Durch den positiven Ausfall einer mikrochemischen Reaktion auf Sulfide (Herr Prof. Leitmeier und Herr Dr. Nießner werden auf diese Reaktion in einem anderen Zusammenhange zurückkommen), gelang es, festzustellen, daß es sich um einen ganz feinen Kupfersulfidbelag handelte, und zwar war die Schwefelquelle das Papier, mit dem die Metallgeräte verpackt waren, denn nur jene Muster, die Anlauffarben aufwiesen, waren in Papier verpackt, in

welcher sich mit der gleichen Reaktion Spuren von Sulfiden nachweisen ließen. Ein anderer Fall betraf gewisse durchsichtige klare Massen, die, nach Uebersee verschickt, in trübem Zustande anlangten. Die mikrochemische Untersuchung ergab, daß in den Fertigwaren, von der Herstellung herrührend, noch geringe Mengen schwefelhaltiger Verbindungen sowie vom Waschwasser Kalksalze enthalten waren. Durch Oxydation bildete sich nun zum Teil elementarer Schwefel und Kalziumsulfat, und diese riefen dann die beanständeten Trübungen hervor, welche in der Folge durch Beachtung der Fehlerquellen zu vermeiden waren. Als Beispiele für die Bewährung mikrochemischer Reaktionen für die Reinheitsprüfungen führe ich noch an die Prüfung von Molybdänsäure für die Glühlampenindustrie auf absolute P_2O_5-Freiheit mittels Benzidin, ferner eine neuerdings von einer deutschen Fabrik angestellte Prüfung von Kadmiumlaugen, die auf Elektrolytkadmium verarbeitet werden, auf Kupferfreiheit, schließlich hat sich der bereits erwähnte mikrochemische Mangannachweis in einem bestimmten Falle bestens bewährt, um betriebsmäßig einer Anreicherung von Mangan vorzubeugen, was die Güte eines bestimmten Produktes weitgehend herabgesetzt hätte. Solche Fälle der Anwendbarkeit mikrochemischer Reaktionen gibt es sicher noch viele; ich habe mich darauf beschränkt, nur solche Beispiele anzuführen, welche der eigenen Erfahrung entstammen.

Von ganz besonderer Bedeutung dürften mikrochemische Methoden für die Ermittlung und Charakterisierung von **Inhomogenitäten** in Werkstoffen sein. Hiefür liegen bereits einige Belege vor: W. Heller ermittelte Ungleichmäßigkeiten von Kautschukmischungen durch Stickstoffbestimmungen nach Pregl; in gleicher Weise dürften sich wohl auch Inhomogenitäten bezüglich des Gehaltes an Schwefel sowie anorganische und organische Füllmittel feststellen lassen. Die Frage, ob die bekannten „Alterungserscheinungen" am Kautschuk nicht vielleicht außer auf Polymerisierungserscheinungen auch auf einer Inhomogenisierung der Füllstoffe beruhen, ließe sich mikrochemisch bearbeiten; wahrscheinlich dürfte die Frage nach der Feststellung von Inhomogenitäten auch für die Lederindustrie (Durchgerbungsgrad) von Belang sein. Sehr vielversprechend im Hinblick auf dieses Problem erscheinen die Versuche von E. Steinhoff und F. Hartmann[27] über Aetzung und hernach folgender differenzierender Färbung feuerfester Steine, die weitgehende Einblicke über deren Aufbau ermöglichen und Feststellung über die Brenntemperatur von Tonen und Schamottegesteinen, sowie deren Durch-

[27] Chem. Zentralbl. 1925, I, 2181.

setzung mit unerwünschten Bestandteilen gestatten. Ich glaube, daß die Prozesse der Korrosion und der Verwitterung von Bau- und Werkstoffen, vor allem die Feststellung, an welchen Stellen Verwitterungsvorgänge einsetzen, ferner ob und in welcher Art Konservierungsmittel solchen Prozessen Einhalt gebieten können, in aussichtsreicher Weise durch mikrochemische Methoden verfolgbar wären. Vielleicht ließe sich auch über den Stand der Quarzumwandlung beim Erhärten von Zementen durch mikrochemische Untersuchungen neue Einblicke gewinnen.

Als mikrochemisch sind jedenfalls auch die in der Metallographie verwendeten Methoden der Aetzung an Schliffen anzusprechen, die weitgehende Einblicke in das Gefüge metallischer Werkstoffe ermöglichen. Bekanntlich kann die Wirkung solcher Aetzmittel verschieden sein, indem diese einerseits je nach der Kristallorientierung der vom Schliff getroffenen Kristallflächen das gleiche Material verschieden anzugreifen vermögen oder auf verschiedene Gefügebestandteile von selektiver Wirkung sind. Hiefür liegt ja eine beträchtliche Literatur vor, und die Anwendung der Aetzmethoden gehört heute in der Materialprüfung metallischer Werkstoffe zu den Standardverfahren. Bei einer Durchsicht der darauf bezüglichen Literatur ist mir aber aufgefallen, daß der Chemismus gewisser Aetzmethoden keineswegs sichergestellt ist, so daß der in solchen Dingen vielleicht einseitig eingestellte Chemiker — und nur als solcher kann ich ja zu diesen Fragen Stellung nehmen — den Eindruck gewinnt, daß hier noch vielfach Empirie vorherrscht. So ist zum Beispiel die Ursache für die häufig recht komplizierte Zusammensetzung von Aetzmitteln nicht klar. Anderseits weiß man auch oft nicht, welche Reaktionsprodukte den Aetzbildern zugrunde liegen. Vom Standpunkt der Materialprüfung kann nun gewiß gegenüber dieser vom Chemiker gemachten Kritik mit Recht eingewendet werden, daß der Chemismus belanglos ist, wenn nur das Aetzbild es gestattet, richtige Schlüsse auf Herkunft und Brauchbarkeit eines bestimmten Werkstoffes zu ziehen. Das mag wohl zutreffen; wir wissen aber aus vielfacher Erfahrung, daß die wissenschaftliche Fundierung von Methoden der angewandten Chemie der Praxis stets Vorteile gebracht hat, indem dadurch Fehlerquellen eliminiert und Verbesserungen sowie neue Verfahren aufgefunden werden konnten. Für die Aufklärung des Chemismus bei Aetzmethoden der Metallographie werden mikrochemische Untersuchungen zweifellos von größter Bedeutung sein. Das Referat des Herrn Doktor Nießner wird über ein diesbezügliches interessantes Beispiel berichten.

☆

Ich habe mich bemüht, Ihnen einen kurzen Ueberblick über die wichtigsten Methoden der Mikrochemie und deren Anwendung für Zwecke der Materialprüfung zu geben. Wollen Sie es dem Umstand, daß ich nur als reiner Chemiker einige Erfahrung besitze, zugute halten, wenn ich etwa mit meinen Hinweisen auf Anwendungsmöglichkeiten zu weit gegangen sein sollte. Ich hoffe aber doch, durch meine Ausführungen gezeigt zu haben, daß es eine beträchtliche Zahl von Aufgaben der Materialprüfung gibt, bei deren Lösung die Mikrochemie wertvolle Dienste zu leisten vermag. Es ist sicherlich nicht nur das Bestreben nach weitestgehender Oekonomie und Rationalisierung der Arbeit, was eine Anwendung mikrochemischer Methoden rechtfertigt. Der Hauptwert solcher Methoden liegt zweifellos darin, daß sie den Schlüssel zur Lösung von Spezialaufgaben liefern können, die bisher einer Bearbeitung unzugänglich waren. Es wird Sache des Urteiles hiezu berufener Fachleute sein, diesbezüglich eine Entscheidung zu treffen und in Erwägung zu ziehen, ob mikrochemische Methoden nicht auch bei der Normung von Methoden der Materialprüfung zu berücksichtigen wären. Bei der Bearbeitung von Problemen der Materialprüfung mittels mikrochemischer Methoden werden zweifellos neue Anregungen durch neue Gesichtspunkte und Perspektiven sowohl für die Materialprüfung, als auch für die Mikrochemie gewonnen werden. Wichtig erscheint deshalb die Organisation einer solchen Zusammenarbeit. Sie könnte erleichtert werden durch die Diskussion einschlägiger Fragen in der Zeitschrift „Mikrochemie", die, vor mehreren Jahren in Wien von R. Strebinger begründet, nun in ihrer neuen Folge unter der Mitredaktion der beiden Altmeister der Mikrochemie Emich und Pregl die sichere Gewähr für eine weitgehende Beachtung in der wissenschaftlichen Welt bietet.

☆

Hofrat Pregl: „Der Beifall wird Kollegen Feigl überzeugt haben, welchen Eindruck seine Ausführungen gemacht haben. Nun möchte ich aber auch das Wort zu einer Polemik ergreifen. Ich habe so viel Schönes über mich gehört, daß ich mich verpflichtet fühle, dagegen zu protestieren."

Ueber einige radioaktive und spektroskopische Methoden in der Mikrochemie.

Von F. Paneth (Königsberg i. Pr.).

Ich bin aufgefordert worden, Ihnen über zwei Spezialgebiete der Mikrochemie zu berichten, deren Methoden im wesentlichen physikalischer Natur sind, aber zur Lösung chemischer Probleme Anwendung finden können. Wir beobachten heute bekanntlich in vielen Zweigen der Chemie ein immer stärkeres Eindringen physikalischer Hilfsmittel in das chemische Laboratorium, und auch die Mikrochemie macht hiervon keine Ausnahme. Die zu schildernden Methoden sind durch sehr hohe Empfindlichkeit ausgezeichnet und können sowohl für qualitative wie für quantitative Untersuchungen Anwendung finden.

I. Radioaktive Methoden.

Ich darf wohl als bekannt voraussetzen, daß nur die außerordentliche Empfindlichkeit der elektrometrischen Messungen die Entdeckung der radioaktiven Elemente ermöglicht hat. Die Gegenwart von Bruchteilen eines Gramms Radium in einer Tonne von Uranmineralien verriet sich nur durch die vom Radium ausgehenden Strahlen, und nur unter beständiger Kontrolle der Stärke dieser Strahlen war es möglich, das in so minimaler Konzentration vorhandene Element durch chemische Methoden so lange anzureichern, bis es sich auch durch neue Spektrallinien kenntlich machte und zuletzt als reines Salz vorlag. Bei sehr vielen radioaktiven Substanzen sind aber die Mengen, mit denen man arbeiten muß, noch um Größenordnungen geringer als im Fall des Radiums, so daß es prinzipiell unmöglich ist, sie jemals in sichtbarer oder wägbarer Form zu erhalten. Auch wenn sie bereits in 100%iger Reinheit vorliegen — zum Beispiel als elektrolytischer Niederschlag auf einem Platinblech — ist ihre Anwesenheit auf keine andere Weise als durch ihre Strahlenwirkung festzustellen.

Dieses Arbeiten mit unsichtbaren Stoffen kann gewiß in vollstem Sinne zur Mikrochemie gerechnet werden. Doch würde es sich nur um ein interessantes Spezialgebiet ohne allgemeinere Anwendbarkeit handeln, wenn nicht auf Grund der eben geschilderten Kombination von chemischen Reaktionen mit radioaktiven Messungen die Erkenntnis gewonnen worden wäre, daß nach ihrem chemischen Verhalten viele dieser unsichtbaren Substanzen — die der Radiologe nur nach ihrer Stellung in den Zerfallsreihen mit den Namen Radium A, Thorium B usw. bezeichnet hatte — nichts anderes sind als radioaktive Abarten, sogenannte

„Isotope", schon lange bekannter Elemente. So ist Thorium B zum Beispiel ein Isotop des gewöhnlichen Bleis, Thorium C ein Isotop des Wismuts usf.

Die Tatsache der Isotopie radioaktiver Stoffe mit den bekannten chemischen Elementen ermöglicht nun die Lösung verschiedener mikrochemischer Probleme. Denn da Thorium B zum Beispiel in viel geringeren Mengen nachweisbar ist als gewöhnliches Blei, kann man durch Zusatz dieses Radioelementes zu einer Bleilösung ein Gemisch der inaktiven und aktiven Bleiart herstellen und dadurch fast beliebig kleine Bruchteile von Blei elektroskopisch nachweisbar machen. Wenn es sich etwa um die Bestimmung der Löslichkeit eines sehr schwer löslichen Bleisalzes, zum Beispiel Bleichromat, handelt, wird der in Lösung gegangene Bruchteil des Salzes beim Eindampfen zwar keinen wägbaren Rückstand hinterlassen, aber die Aktivität dieser minimalen Stoffmenge wird doch auf dem Elektroskop sofort feststellen lassen, wieviel in Lösung gegangen ist. Ihre besondere Fruchtbarkeit zeigt diese „Methode der radioaktiven Indikatoren" in den Fällen, wo es sich um die Lageänderung von Atomen eines und desselben Stoffes handelt; nur auf diesem Wege war es zum Beispiel möglich, die sogenannte „Selbstdiffusion" in geschmolzenem Blei zu messen.

Da die Verwendung der radioaktiven Indikatoren schon öfters zusammenfassend geschildert worden ist[1], will ich mich mit diesen Hinweisen begnügen und nur auf eine in den letzten Jahren von R. Ehrenberg[2] ausgearbeitete Erweiterung hinweisen. Ehrenberg hat gezeigt, daß es vom Standpunkt der Mikrochemie oft vorteilhaft ist, die Bestimmung inaktiver Anionen oder Kationen so zu leiten, daß zuletzt als überschüssiges Fällungsmittel eine radioaktiv indizierte Bleilösung verwendet wird. Der Ueberschuß wird elektroskopisch gemessen. So ist es zum Beispiel möglich, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Kohlensäure in minimalen Mengen aus der Aktivität der bei ihrer Fällung übrig bleiben-

---

[1] Zum Beispiel F. Paneth, Ztschr. angew. Chem. 42, 189 (1929). J. Estermann, Ztschr. Elektrochem. 35, 368 (1929). F. Paneth und W. Bothe, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, 2. Band, zweite Hälfte, de Gruyter, 1925, S. 1041. Am ausführlichsten sind die bisherigen Anwendungen dargestellt in den an der Cornell University von F. Paneth gehaltenen Vorlesungen: Radio-Elements as Indicators (Mc. Graw-Hill Book Company, New York 1928).

[2] Ehrenberg, Biochem. Ztschr. 164, 183 (1925), 172, 10 (1926), 183, 63 und 68 (1927), 197, 467 (1928); Ztschr. ges. exp. Medizin 56, 466 (1927); Klin. Wchschr. 7, 847 (1928); Mikrochemie, Pregl-Festschrift, Emil Haim & Co., Wien und Leipzig, 1929, S. 61.

den Bleilösung zu bestimmen; ebenso kann jedes Kation quantitativ analysiert werden, das mit einem dieser Anionen einen unlöslichen Niederschlag bildet, und auch die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in organischen Substanzen kann durch eine solche „radiometrische Mikroanalyse" in ihrer Empfindlichkeit wesentlich gesteigert werden. In allen Fällen ist es notwendig, mit Lösungen bekannten Gehaltes eine Eichkurve aufzunehmen; sobald diese Arbeit aber einmal geleistet ist, kann aus der Geschwindigkeit des Elektroskopabfalles ohne weitere Rechnung direkt der Gehalt der Lösung an dem gesuchten Stoff abgelesen werden. Wenn diese radiometrische Mikroanalyse auch nicht so spezifisch ist, wie die Methode der radioaktiven Indikatoren — bei der meistens weder aktive noch inaktive fremde Ionen einen Irrtum bewirken können, da durch einmalige Vermischung Element und Indikator untrennbar miteinander verbunden sind — so hat sie dafür ein viel weiteres Anwendungsgebiet, und es ist darum zu erwarten, daß sie sich unter den Arbeitsmethoden der Mikrochemie einen wichtigen Platz erobern wird.

Für spezielle Zwecke kann es nützlich sein, statt der festen radioaktiven Substanzen die Emanationen zu verwenden. Wie O. Hahn[3] gefunden hat, kann die Oberflächenänderung von Niederschlägen aus dem Wechsel des Emanationsvermögens einfach und sicher erkannt werden und verschiedene interessante physikalisch-chemische Fragen werden dadurch ihrer Lösung zugänglich.

Schließlich sei erwähnt, daß die Radioaktivitätsforschung bei der Messung der Strahlen nicht auf elektrische Methoden angewiesen ist und manchmal Szintillationsbeobachtungen oder photographische Aufnahmen vorzieht. Dies mag gelegentlich auch bei Problemen, die mit der Mikrochemie zusammenhängen, von Vorteil sein. Für beide Fälle sei ein Beispiel gegeben. Es wurde oben erwähnt, daß radioaktive Indikatoren zur Bestimmung der Konstante der Selbstdiffusion in geschmolzenem Blei verwendet worden sind. Als der Versuch gemacht wurde, auch die Selbstdiffusion in festem Blei zu messen, zeigte es sich, daß das radioaktiv indizierte Blei in das inaktive Blei zu langsam hineindiffundierte, als daß man dieses Fortschreiten elektroskopisch hätte verfolgen können.

---

[3] O. Hahn und O. Müller, Z. Elektrochem. 27, 189 bis 192 (1923); O. Hahn, Liebigs Ann. 440, 121 bis 139 (1924); O. Hahn, Naturwiss. 12, 1140 bis 1145 (1924); O. Hahn und M. Biltz, Z. physik. Chem. 126, 323 bis 355 (1927); V. M. Biltz, Z. physik. Chem. 126, 356 bis 368 (1927); O. Hahn, Liebigs Ann. 462, 174 bis 185 (Theodor-Zincke-Heft) (1928); O. Hahn und O. Müller, Naturwiss. 17, 295 (1929).

Hier gelang es nun v. Hevesy durch Verwendung eines Szintillationsschirmes eine genügende Empfindlichkeit zu erreichen, um die Geschwindigkeit der Selbstdiffusion von Blei unterhalb des Schmelzpunktes zu messen[4]. Wie durch verschiedene Untersuchungen bewiesen worden ist, ist es nämlich möglich, auf einem Szintillationsschirm auch noch ein einziges radioaktiv zerfallendes Atom sichtbar zu machen; mit seiner Hilfe ist demnach die höchste überhaupt denkbare Empfindlichkeit für einen chemischen Nachweis erreicht.

Die photographische Platte andrerseits kann insofern dem Elektroskop gegenüber Vorteile bieten, als hier der bestimmte Ort, an dem ein chemischer Umsatz stattgefunden hat, sichtbar gemacht werden kann. Als der kinetische Austausch von Molekülen zwischen den Kristallen eines festen Stoffes und seiner — radioaktiv indizierten — gesättigten Lösung studiert wurde, zeigte es sich, daß die Zahl der am Austausch teilnehmenden Moleküle bei einzelnen Kristallen wesentlich geringer war, als die Zahl der Moleküle, die die oberste Schicht der Kristalle bildeten. Damit war bewiesen, daß der kinetische Austausch nur an bevorzugten Stellen der Oberfläche stattfindet. Welches diese Stellen waren, ließ sich mit Hilfe des Elektroskopes, auf das sich die eben genannte Untersuchung stützte, natürlich nicht finden, da im Elektroskop nur die gesamte Strahlenwirkung zur Geltung kommt. Als man aber die Kristalle auf eine photographische Platte einwirken ließ, war sofort sichtbar, daß fast nur an den Rändern der Kristalle radioaktive Atome saßen, daß also der Austausch zwischen den Kristallen und der radioaktiv indizierten Lösung praktisch nur an diesen Rändern stattgefunden hatte. Mit welcher Feinheit so der Sitz der Umsetzung erkannt werden kann, ist aus der Abbildung 1 zu entnehmen[5]. Wohl ausgebildete Kristalle von Crocoit (= natürlich vorkommendes Bleichromat) waren in äußerst verdünnter, mit Thorium B indizierter Salzsäure 10 Minuten geschüttelt, mit Wasser abgespült, getrocknet, und im Dunkeln während 30 Minuten auf die Schichtseite einer photographischen Platte gelegt worden; beim Entwickeln zeigte sich, daß die Längskanten der Prismen am stärksten auf die Platte eingewirkt hatten. Eine Betrachtung der Abb. 1 läßt dies schon

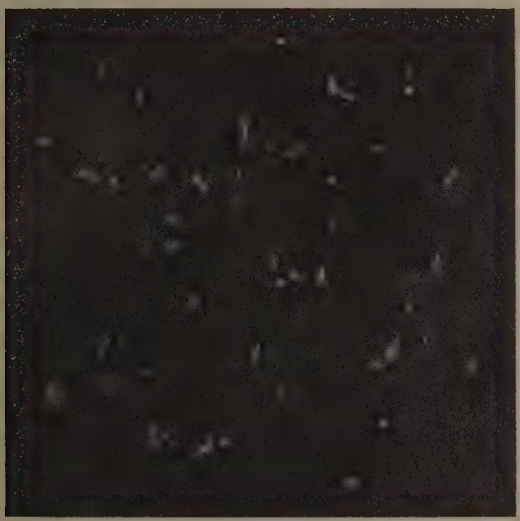
---

[4] G. v. Hevesy und A. Obrutsheva, Nature, 115, 674 (1925). Ueber eine dritte Variante der Methode s. G. v. Hevesy und W. Seith, Ztschr. Physik 56, 790 (1929).

[5] Bisher nur veröffentlicht in der Dissertation von W. Thimann, Hamburg 1924. Vgl. auch die Dissertation von A. Eisner, Berlin 1926, und die Notiz von G. M. Schwab und E. Pietsch, Ztschr. physikal. Chem., Abt. B 2, 262 (1929).

mit freiem Auge erkennen, und mittels einer Lupe konnten in diesem und verschiedenen ähnlichen Fällen noch genauere Aufschlüsse über die Stellen des kinetischen Austausches gewonnen werden.

Abb. 1.



Crocoit-Kristalle
nach kinetischem Austausch mit Thorium B auf eine photographische Platte gebracht.

II. Spektroskopische Methoden.

Seit der Entdeckung der Spektralanalyse durch Bunsen und Kirchhoff ist ihre Anwendbarkeit auf mikrochemische Untersuchungen bekannt; wir verdanken bekanntlich bereits ihren beiden Begründern die für die Leistungsfähigkeit der Methode charakteristische Angabe, daß die (allerdings nur „theoretische") Erfassungsgrenze für Natrium 10^{-10} Gramm ist. Doch ist diese außerordentlich hohe Empfindlichkeit des spektroskopischen Nachweises durchaus nicht für alle Elemente und unter allen Umständen vorhanden; es sei nur daran erinnert, daß es zum Beispiel nicht möglich ist, im Spektrum der atmosphärischen Luft das Edelgas Argon zu sehen, obwohl dieses über 1% des Gasgemisches ausmacht. So erklärt es sich, daß — obwohl von Seite der Physiker seit Entdeckung der Spektralanalyse ein außerordentlich großes Material über die Wellenlängen sämtlicher chemischen Elemente zusammengetragen worden ist

— der Anwendungsbereich der Spektroskopie im chemischen Laboratorium dennoch ein eng begrenzter geblieben und namentlich nach der quantitativen Seite hin ihr Nutzen Jahrzehnte hindurch sehr skeptisch beurteilt worden ist.

Einen sehr wichtigen systematischen Versuch, eine quantitative chemische Spektralanalyse zu schaffen, verdankt man Hartley, der Tabellen jener Linien zusammenstellte, welche bei den verschiedenen Elementen sichtbar bleiben, wenn ihre Konzentration mehr und mehr verringert wird. Diese Tabellen der „persistent lines" wurden von de Gramont, Twyman und anderen unter dem Namen der „letzten Linien" weiter durchgearbeitet und sind in Deutschland durch die Bücher von Löwe[6] leicht zugänglich. Die Methodik litt aber noch an beträchtlichen Mängeln und war namentlich rein empirisch, da für die Eigentümlichkeit bestimmter Linien, am längsten sichtbar zu sein, keinerlei theoretische Erklärung gegeben wurde. Es ist nun das Verdienst von Gerlach, die modernen Erkenntnisse der theoretischen Spektroskopie zur Aufklärung der von de Gramont zum Teil schon beobachteten Erscheinungen herangezogen und ganz allgemein die theoretischen Bedingungen für eine quantitative Spektroskopie klargelegt zu haben. Auf der Basis dieses theoretischen Fundamentes sind von Gerlach und seinen Mitarbeitern auch die praktischen Methoden ausgearbeitet worden, die dem Chemiker mit relativ einfachen Hilfsmitteln eine zuverlässige quantitative Spektralanalyse ermöglichen. Für jeden speziellen Fall, wie zum Beispiel den Nachweis kleiner Beimengungen von Blei, Cadmium oder Wismut in Zinn, oder von Zinn in Blei, von Iridium in Platin usw. müssen durch Eichung mit Stoffen bekannter Zusammensetzung die relativen Stärken einzelner Spektrallinien festgelegt werden. Auf Einzelheiten des Verfahrens kann ich hier natürlich nicht eingehen, sondern muß auf die Originalarbeiten von Gerlach und seinen Mitarbeitern verweisen[7]; bloß das Prinzip, auf das er sich bei der Ausarbeitung der Tabellen stützt, sei hier kurz angedeutet.

Bisher bestand die größte Schwierigkeit einer quantitativen Aus-

---

[6] F. Löwe, Optische Messungen, Technische Fortschrittsberichte, Band 6, Steinkopf, Dresden 1925, Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente, Steinkopf, Dresden 1928.

[7] W. Gerlach, Ztschr. anorgan. Chem. 142, 383 (1925); E. Schweitzer, ebenda 164, 127 (1927); 165, 364 (1927); W. Gerlach und E. Schweitzer, ebenda 173, 92 (1928); 173, 104 (1928); W. Gerlach, ebenda 179, 111 (1929); W. Gerlach und E. Schweitzer, ebenda 181, 101 (1929); 181, 103 (1929). Eine Zusammenstellung der Ergebnisse in Buchform ist in Vorbereitung.

wertung der Spektrogramme darin, daß die relative Stärke der Linien von den Entladungsbedingungen des erzeugenden Funkens abhängig ist. Da diese Verschiedenheit sich fast ausschließlich in dem gegenseitigen Stärkeverhältnis von Bogen- und Funkenlinien ausdrückt, benützt nun umgekehrt Gerlach die Bedingung der gleichen Intensität einer Bogenlinie mit einer benachbarten Funkenlinie, um sicher zu sein, daß die Entladungsbedingungen dieselben sind, wie bei Aufnahme der Eichtabelle. Wenn das „Fixierungspaar", wie diese Bogen- und Funkenlinie genannt werden, intensitätsgleich ist, kann aus der Gleichheit „homologer Linien", das heißt einer geeignet gewählten Linie des Elementes A mit einer benachbarten Linie des Elementes B, auf ein ganz bestimmtes Konzentrationsverhältnis der beiden Stoffe A und B geschlossen werden. Diese homologen Linien müssen — im Gegensatz zum Fixierungspaar — beides Bogenlinien oder beides Funkenlinien sein, damit sie gegen Aenderungen der Entladungsbedingungen möglichst invariant sind. Wenn eine Reihe von „Fixpunkten", das heißt gleiche Intensität homologer Linien bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen des zu untersuchenden Stoffpaares, festgelegt ist, läßt eine einzige Spektralaufnahme ein unbekanntes Mengenverhältnis der beiden Stoffe mit beträchtlicher Genauigkeit erkennen. Der Vergleich der Intensität der Spektrallinien erfolgt einfach visuell auf Grund der Stärke der Schwärzung der photographischen Platte; auf die viel kompliziertere photometrische Vergleichung kann in der Regel verzichtet werden[8].

Der große Vorteil der Spektralanalyse, die hohe Empfindlichkeit, bleibt auch bei diesen quantitativen Untersuchungen meist durchaus erhalten; so war es zum Beispiel möglich, noch einige Hunderttausendstel Blei in Gold zu bestimmen. Wie gut die Invarianz der homologen Linien Geltung hat, ging unter anderem aus dem Versuch hervor, an Stelle des Funkenüberganges zwischen Elektroden, die aus einer festen Legierung bestanden, die Legierung erst in Lösung zu bringen und dann diese Lösung als Elektrode für die Spektralaufnahme zu verwenden; die Auswertung des Spektrogramms auf der Basis der Eichtabelle ließ dasselbe Konzentrationsverhältnis der Legierungsbestandteile erkennen.

Auf die Bedeutung der „Konzentrationsempfindlichkeit" einer Spektrallinie (das heißt das Verhältnis ihrer Intensitätsänderung zu einer Konzentrationsänderung), auf die Verwendung eines Hilfsspektrums, falls

---

[8] Eine besondere Anordnung zur Verfeinerung des Linienvergleichs haben G. Scheibe und A. Neuhäußer, Ztschr. angew. Chem. 41, 1218 (1928), angegeben.

der direkte Vergleich keine geeigneten homologen Linien ergibt, und verschiedene andere wichtige Kunstgriffe der Methode kann ich hier nicht zu sprechen kommen. Doch möchte ich nicht versäumen, darauf hinzuweisen, daß die so geschaffene zuverlässige quantitative Spektralanalyse besonders erfolgverheißend erscheint, wo es sich um eine sogenannte „lokale Analyse" handelt. So konnten zum Beispiel weißliche Flecke auf Gold ohne jede Mühe als Palladium erkannt werden. An den Sprungstellen einer Legierung ließ sich ein Ueberschuß von Zink nachweisen, und besonders interessant erwies sich die Erscheinung, daß ein bleihaltiges Gold, spektroskopisch untersucht, einen höheren Bleigehalt zeigte, wenn eine Bruchstelle gefunkt wurde, als wenn die Elektrode durch Schneiden hergestellt war. Dies läßt nur die Deutung zu, daß das Blei ungleichmäßig im Gold verteilt ist und gerade an den Rändern der Körner des Kristallgefüges sitzt, welche zwar beim Brechen, aber nicht beim Schneiden an die Oberfläche kommen („Korngrenzen-Effekt"). In derselben Art konnte spektroskopisch bewiesen werden, daß auch Kupfer in bleihaltigem Gold sich an den Korngrenzen anreichert, nicht aber Silber.

Die höchste spektroskopische Empfindlichkeit ist übrigens nicht bei festen Stoffen, sondern bei Gasen zu erreichen. Namentlich die Edelgase lassen sich in außerordentlich geringer Menge noch erfassen; es konnte gezeigt werden, daß man von den Gasen Helium und Neon 10^{-10} ccm nicht nur spektroskopisch noch erkennen, sondern auch mikrogasanalytisch noch handhaben kann. Da der optische Eindruck, den diese minimale Menge der Gase hervorruft, bereits an der Grenze der Wahrnehmbarkeit ist, liegt hier ein Fall vor, in dem die „praktische Erfassungsgrenze" die „theoretische" bereits erreicht hat, und nicht — wie in der Regel bei mikrochemischen Bestimmungen — mehrere Zehnerpotenzen darunter liegt. In welcher Weise die Zahl der wahrnehmbaren Linien bei sinkender Konzentration der beiden Edelgase abnimmt, läßt folgende Tabelle erkennen[9].

In der ersten Spalte der Tabelle sind die Wellenlängen der im sichtbaren Gebiet in Betracht kommenden Neon- und Heliumlinien verzeichnet. Die zweite Spalte enthält die Angabe, welchem der beiden Elemente die Linie angehört. Die dritte Spalte bringt die Stärke der Linie nach den

[9] F. Paneth und K. Peters, Ztschr. physikal. Chem. 134, 353 (1928). Obige Tabelle ist gegenüber der früher publizierten an zwei — unwichtigen — Stellen korrigiert. (Dritte Zeile von oben und sechste Zeile von unten.)

Angaben von Kayser[10]; hierbei bedeutet 10 die größte Intensität. Die vierte Spalte gibt an, bei welchem Skalenteil des verwendeten Spektro-

Wellenlänge	Element	Stärke	Beobachtet: Teilstrich	Beobachtet: Stärke	Menge des Gases in Kubikzentimeter: Helium 1 · 10⁻⁵	Helium 1 · 10⁻⁶	Helium 1 · 10⁻⁷	Helium 1 · 10⁻⁸	Helium 1 · 10⁻⁹	Helium 1 · 10⁻¹⁰	Neon 1 · 10⁻⁵	Neon 1 · 10⁻⁶	Neon 1 · 10⁻⁷	Neon 1 · 10⁻⁸	Neon 1 · 10⁻⁹	Neon 1 · 10⁻¹⁰	Neon-Helium aus Luft 1 · 10⁻⁵	Neon-Helium aus Luft 1 · 10⁻⁶	Neon-Helium aus Luft 1 · 10⁻⁷	Neon-Helium aus Luft 1 · 10⁻⁸	Neon-Helium aus Luft 1 · 10⁻⁹	Neon-Helium aus Luft 1 · 10⁻¹⁰
7065.20	*He*	5	4.10	1	○	○											○	○				
7059.116	*Ne*	4	4.10	1							○	○										
7032.411	*Ne*	6	4.12	1							○	○					○	○				
6717.043	*Ne*	5	4.50	1							○	○	○				○	○				
6678.276	*Ne*	8	4.56	2							●	●	○	○								
6678.149	*He*	6	4.56	1	●	○	○										●	○	○			
6602.90	*Ne*	6	4.68	1							○	○	○				○	○	○			
6532.882	*Ne*	5	4.79	1							○	○					○	○				
6506.528	*Ne*	10	4.81	2							●	●	○	○			●	●	○			
6402.246	*Ne*	10	5.00	4							●		●	●	○		●	●	●	○	○	
6382.991	*Ne*	10	5.01	2							●	●	○	○			●	●	○			
6364.97	*Ne*	6	5.10	2							●	●	○	○			●	●	○			
6304.789	*Ne*	5	5.17	1							○	○	○				○	○				
6266.495	*Ne*	10	5.22	3							●	●	●	○			●	●	○	○		
6217.280	*Ne*	9	5.32	1							○	○	○				○	○	○			
6182.15	*Ne*	7	5.41	2							●	○	○				●	○	○			
6150.27	*Ne*	6	5.46	4							●	●	●	●	○		●	●	●	●	○	
6096.163	*Ne*	8	5.55	4							●	●	●	●	○		●	●	●	●	○	
6074.337	*Ne*	9	5.60	2							●	●	○	○			●	○	○			
6029.998	*Ne*	7	5.70	1							○	○	○				○	○				
5987.83	*Ne*	8	5.80	1							○	○	○				○	○				
5944 834	*Ne*	9	5.88	3							●	●	●	○	○		●	●	●	○		
5875.63	*He*	10	6.01	4	●	●	●	●	●	○							●	●	●	○	○	
5872.84	*Ne*	10	6.01	4							●	○	○	○			●	●	●	○	○	
5852.488	*Ne*	10	6.08	5							●	●	●	●	●		●	●	●	●		●
5400.56	*Ne*	10	7.30	2							●	○	○	○			●	○	○			
5341.097	*Ne*	10	7.51	1							●	○					●	○				
5330.78	*Ne*	10																				
5188.61	*Ne*	6	8.10	2							●	○	○				●	○	○			
5047.73	*He*	2	8.50	1	○	○											○					
5015.68	*He*	10	8.67	4	●	●	●	●	●	○							●	●	●	●	○	○
4921.926	*He*	4	9.10	3	●	●	●	○	○								●	●	○			
4713.147	*He*	3	10.10	2	●	●	○	○									●	○	○			
4471.48	*He*	6	11.55	3	●	●	●	●	○								●	●	○	○		

[10] H. Kayser, Tabelle der Hauptlinien aller Elemente. Julius Springer, Berlin, 1926.

skops die betreffende Linie lag; wie ersichtlich, fielen bei der relativ geringen Dispersion des Apparates nahe benachbarte Linien zusammen. Die fünfte Spalte bringt eine ungefähre Schätzung des Intensitätsverhältnisses der beobachteten Linien; hierbei wurden nur fünf Stufen unterschieden (1 = sehr schwach, 2 = schwach, 3 = mittelstark, 4 = stark, 5 = sehr stark), da das Interesse mehr als dem Verhältnis der Intensitäten der absoluten Sichtbarkeit jeder Linie galt. Hier wurden drei Stufen unterschieden: „die gut sichtbaren Linien" sind durch volle Kreise in die entsprechenden Felder eingetragen; leere Kreise bedeuten „an der Grenze der Sichtbarkeit"; und ein Fehlen jeder Eintragung läßt erkennen, daß die Linie „nicht mehr sichtbar" war. Wie aus dem Kopf der Tabelle zu erkennen ist, wurden sowohl beim Helium wie bei Neon und bei dem Gemisch aus Helium und Neon die Beobachtungen in sechs verschiedenen Größenordnungen gemacht, beginnend mit $1 \cdot 10^{-5}$ ccm bis herunter zu $1 \cdot 10^{-10}$ ccm. Ein Verfolgen der einzelnen Rubriken läßt erkennen, wie die Zahl der sichtbaren Linien mit sinkender Menge des Gases abnimmt und gleichzeitig einzelne der früher „gut sichtbaren" Linien nun an die „Grenze der Sichtbarkeit" kommen. In allen drei Untersuchungsreihen sind bei einer Gasmenge von $1 \cdot 10^{-9}$ ccm noch mehrere Linien erkennbar. Sinkt die Menge auf $1 \cdot 10^{-10}$ ccm, so sind beim Helium nur mehr die gelbe Linie 5876 und die grüne Linie 5016 eben noch zu sehen, beim Neon nur mehr die gelbe Linie 5852, während in dem Helium-Neon-Gemisch neben dieser relativ hellen Neonlinie zwar nicht mehr die benachbarte gelbe, wohl aber noch die grüne Heliumlinie erkennbar ist.

Unter Einhaltung der bei Aufnahme der Tabelle geltenden Entladungsbedingungen kann man demnach aus dem Auftreten der Linien die Größenordnung der Gasmenge recht gut schätzen. Eine genauere quantitative Bestimmung ist aber für Mengen von 10^{-6} ccm abwärts auf rein spektroskopischem Wege ebenso wenig möglich wie mit einem Quecksilbermanometer; hierfür ist nach unseren Erfahrungen eine Kombination mit dem kürzlich von Stern und Knauer[11] wesentlich vervollkommneten Hitzdrahtmanometer von Pirani empfehlenswert. Ein solches Manometer nach Pirani-Stern gestattet noch die Messung von Drucken von 10^{-8} mm Hg. Wir gehen daher bei der quantitativen Helium-Analyse kleinster Mengen, wie sie zum Beispiel für geologische Altersbestimmungen notwendig ist, so vor, daß wir zunächst im Spektroskop die Reinheit des zu messenden Gases kontrollieren und

[11] F. Knauer und O. Stern, Ztschr. Physik 53, 766 (1929).

dann mit Hilfe des Hitzdrahtmanometers seine Menge bestimmen. Auf diese Weise ist, wie Wm. D. Urry in noch nicht veröffentlichten Versuchen in meinem Laboratorium gefunden hat, eine sowohl qualitativ wie quantitativ zuverlässige mikrogasanalytische Bestimmung von Helium bis hinunter zur Größenordnung 10^{-7} ccm mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten möglich.

Ich hoffe, Ihnen gezeigt zu haben, daß sowohl radioaktive wie spektroskopische Methoden in vielen Fällen für Probleme der quantitativen Mikroanalyse besonders vorteilhaft verwendbar sind.

Quantitative anorganische Mikroanalyse.

Von R. Strebinger (Wien).

Die großen Erfolge der quantitativen organischen Mikroanalyse nach F. Pregl, welche in wenigen Jahren ihren Siegeszug durch die ganze wissenschaftliche Welt antraten, hatten zur Folge, daß auch auf anorganisch-analytischem Gebiete sich die Forschungstätigkeit mit der Ausarbeitung von Methoden beschäftigte, die es ermöglichen, Analysen mit kleinen Stoffmengen durchzuführen.

Die Ausführung quantitativer Analysen setzt naturgemäß eine geeignete Waage voraus. Daß derartige quantitative Bestimmungen überhaupt möglich sind, haben schon vor längerer Zeit J. Donan und F. Emich gezeigt, welche mit Hilfe einer modifizierten Nernst-Waage derartige Analysen ausführten. Da jedoch die dabei verwendeten Sammelgefäße der Niederschläge von der Nernst-Waage abhängig waren, konnten diese Verfahren für die Praxis nicht in Frage kommen. Erst durch die von F. Pregl im Vereine mit W. Kuhlmann konstruierte Mikrowaage, welche gestattet, jeden Gegenstand, sofern er auf der Waageschale untergebracht werden kann, vom Maximalgewicht 20 g mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,001 bis 0,002 mg zu wägen, wurde ein allgemeiner verwendbares Instrument geschaffen.

Dem Arbeiten mit so kleinen Substanzmengen mußte dann naturgemäß die weitere Methodik der durchzuführenden Operationen angepaßt werden, allerdings genügte hier keinesfalls ein entsprechendes Verkleinern der Apparate, sondern es mußten neue Hilfsmittel ersonnen werden. Auch bei der Auswahl der zu verwendenden analytischen Methode, das ist die Wahl der Fällungs- beziehungsweise Wägungsform, ist zu beachten, daß nicht jede Makrobestimmung ohneweiters durch Anwendung von kleineren Substanzmengen eine brauchbare Mikro-

methode ergibt, man wird wohl die Erfahrungen der Makromethode zu Rate ziehen müssen, doch machen sich Einflüsse der Löslichkeit von Niederschlägen stärker geltend, sowie Nichteinheitlichkeit und Hygroskopizität der Wägungsform, die durch die Empfindlichkeit der Mikrowaage besonders deutlich hervortreten, während diese bei der Makroanalyse innerhalb der Fehlergrenzen bleiben und dadurch nicht störend empfunden werden. Aus all diesen Gründen erhellt, daß die quantitative Mikroanalyse ebenso wie die Makroanalyse eine schrittweise planmäßige Ausbildung des Analytikers verlangt, am besten an der Hand von bereits erprobten Beispielen. Die Mikromethoden benötigen zu ihrer Durchführung geringe Stoffmengen bei einem gleichzeitig kleineren Energie- und Zeitaufwand, besitzen jedoch dabei mindestens dieselbe Exaktheit wie die Makromethoden, sie sind demnach in ihrer Anwendung weitaus wirtschaftlicher. Dieser Umstand gestattet nunmehr, die Mikroanalyse nicht mehr als eine Sondermethode aufzufassen, die nur dann in Frage kommt, wenn kleine Substanzmengen vorliegen, sondern diese Methodik wegen ihrer Vorteile auch dann anzuwenden, wenn man nicht durch Stoffmangel dazu gezwungen ist. Damit hört jedoch die Mikroanalyse auf, ein Sondergebiet zu sein, sie wird zum unbedingt notwendigen Rüstzeug des Analytikers. Wenn heute die anorganische quantitative Mikroanalyse noch nicht jene Bedeutung erlangt hat wie die quantitative organische Mikroanalyse, so liegt wohl der Grund in der prinzipiellen Verschiedenheit der anorganischen und organischen Analyse überhaupt. Hier handelt es sich um eine große Anzahl von Verfahren zur Bestimmung der einzelnen Ionen, dort in der Hauptsache nur um Elementaranalysen weniger Elemente (C, H, N, Halogene). Das Gebiet der anorganischen Analyse ist eben umfangreicher und vielgestaltiger.

Als ein gewaltiges Hindernis der allgemeineren Anwendung dieser Methoden erscheint mir jedoch eine ziemlich weit verbreitete Scheu der in der Praxis stehenden Kollegen vor dem Arbeiten mit der Mikrowaage, verbunden mit der Anschauung, ob zu mikrochemischen Arbeiten nicht doch nur solche geeignet sind, die besondere Fähigkeiten besitzen. Hinsichtlich der Mikrowaage ist diese Befürchtung absolut unbegründet, das Arbeiten damit bietet keinerlei Schwierigkeiten, ausgenommen vielleicht bei besonderer Kurzsichtigkeit, doch glaube ich, ist in einem solchen Fall auch eine Makrowaage kein geeignetes Beschäftigungsobjekt.

Um die Widerstandsfähigkeit der Mikrowaage zu erweisen, genügt es, Ihnen die Tatsache anzuführen, daß in unserem Institut für das Hörerpraktikum (meist Anfänger) eine Mikrowaage durch sieben Jahre

ohne Reparaturen in Betrieb gestanden ist, wohl ein überzeugender Beweis für deren Leistungsfähigkeit. Was nun die gehegten Befürchtungen bezüglich der etwaigen Notwendigkeit besonderer Fähigkeiten anlangt, kann ich Ihnen wegen der Kürze der mir zur Verfügung stehenden Zeit leider keine Details bringen, doch will ich versuchen, Ihnen an der Hand zweier Beispiele zu zeigen, wie überaus einfach die Methodik der Mikroanalyse ist. Die wichtigste Operation bei der Durchführung gewichtsanalytischer Bestimmungen ist wohl das quantitative Filtrieren eines Niederschlages, das mikroanalytisch am zweckmäßigsten durch automatisches Aufbringen in ein Filterröhrchen nach einem von F. Pregl ausgearbeiteten Verfahren geschieht, oder man benützt die von F. Emich vorgeschlagene Methode der Filtration mit Hilfe des Saugstäbchens. (Hier folgt die Demonstration beider Verfahren.)

Die Mikromethodik umfaßt heute bereits, wenn auch nicht lückenlos, alle Hauptgruppen der quantitativen Analyse: Gewichtsanalyse, Maßanalyse, Elektroanalyse und Gasanalyse.

Das Institut für analytische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien, dem ich die Ehre habe anzugehören, besitzt über Initiative seines Vorstandes, Herrn Professor Dr. Ludwig Moser, seit zehn Jahren eine eigene mikroanalytische Abteilung, welche ich seit deren Gründung leite. Wir haben seit dieser Zeit auf den verschiedensten praktischen Gebieten mikroanalytische Untersuchungen durchgeführt und möchten Ihnen gern einiges gewissermaßen „aus unserer Werkstatt" zeigen; ich lade Sie daher im Namen des Institutsvorstandes höflichst und herzlichst ein, heute nachmittag unsere mikrochemische Abteilung zu besichtigen.

Wenn es mir durch diese kurzen Darlegungen gelungen ist, bei Ihnen die Scheu vor der mikrochemischen Arbeitsmethodik, die ich früher erwähnt habe, zu zerstreuen, so habe ich den Zweck, dem diese Ausführungen dienen sollten, erreicht. Ich möchte im Interesse der Sache wünschen, daß auch Sie die Mikromethoden nutzbringend für die Praxis in Anwendung bringen und damit in die Lage versetzt werden, Probleme zu studieren, welche durch die bisher verwendete Makromethodik nur unter großen Schwierigkeiten oder vielfach gar nicht gelöst werden konnten.

☆

Auf Antrag des Vorsitzenden wird an den abwesenden Altmeister der Mikrochemie, Hofrat Emich in Graz, folgendes Telegramm gesendet: „Die in der mikrochemischen Sitzung für Materialprüfungen Versammelten entbieten dem verdienten Pfadfinder in der Mikrochemie einstimmig den

Ausdruck der Ergebenheit. Der Vorsitzende: Fritz Pregl." Hierauf tritt eine kurze Unterbrechung ein.

Nach der Pause ergreift Exzellenz Dr. Wilhelm Exner (Wien) das Wort. Er begrüßt Hofrat Pregl und äußert seine besondere Freude darüber, anläßlich dieser Tagung Gelegenheit zu haben, den Altmeister und Nobelpreisträger für Mikrochemie persönlich kennenzulernen.

Neue Reaktionen zur Prüfung mineralischer Stoffe.

Von Hans Leitmeier (Wien).

Sowohl der Mineraloge als auch der Techniker benötigen einfache, leicht ausführbare, dabei aber empfindliche und eindeutige Reaktionen, die für ein bestimmtes Element spezifisch sind, um mineralische Stoffe oder Werkstoffe rasch und sicher prüfen zu können. Zu diesem Zwecke sind aus dem Gesamtbereiche der analytischen Chemie Reaktionen ausgewählt worden, welche diesen Anforderungen entsprechen. Wenn auch ein großer Teil dieser Methoden die erwähnten Bedingungen erfüllt, so sind doch manche bis auf den heutigen Tag entweder nicht immer anwendbar oder doch nicht ganz eindeutig, andere wieder haben sich als unpraktisch, einige sogar als völlig unbrauchbar erwiesen. Die meisten dieser Reaktionen sind ziemlich alt und alle derartigen Zusammenstellungen haben in den letzten Jahrzehnten verhältnismäßig wenig Bereicherung erfahren.

Im Anschluß an die Ausführungen meines Kollegen Feigl will ich über einige neue derartige Reaktionen berichten. Kollege Feigl und ich haben die Brauchbarkeit seiner Komplexreaktionen zur Untersuchung von Mineralien und Gesteinen überprüft und gefunden, daß diese Reaktionen dem Mineralogen und Materialprüfer ganz ausgezeichnete Dienste zu leisten vermögen, da sie ungemein rasch durchführbar sind und völlig eindeutige Resultate ergeben. Sie sind auch von ungeschulten Untersuchern durchführbar, wenn sie sich genau an die einfachen Vorschriften halten, sie werden bestimmt auch dem Techniker, der nicht Fachchemiker ist, bei der Untersuchung mancher Werkstoffe sehr wertvolle Dienste leisten.

Zuerst soll eine Reaktion auf Sulfidschwefel besprochen werden, die gegenüber der gebräuchlichen Heparprobe den Vorteil viel rascheren Arbeitens und größerer Empfindlichkeit besitzt. Auch kann man bei der Heparprobe, bei der das Sulfid mit Soda geschmolzen

wird und die mit Wasser durchfeuchtete Probe dann auf Silber das braunschwarze Silbersulfid erzeugt, leicht durch ungenügenden Aufschluß zu Fehlbestimmungen gelangen. Obwohl die Heparreaktion schon ziemlich empfindlich genannt werden kann, ist die Feiglsche[1] Reaktion noch weit empfindlicher, was vielfach bei der Materialprüfung große Vorteile besitzt, aber auch gewisse Nachteile. Der Vorteil besteht nicht nur darin, daß kleinste Mengen erkannt werden können, sondern vor allem darin, daß ganz geringe Mengen des zu untersuchenden Materials zur Ausführung der Probe genügen. Etwas nachteilig ist bei der Erzuntersuchung, daß vielen Arseniden sehr kleine Mengen von Sulfidschwefel beigemischt sind, die dann ebenfalls reagieren, ein Nachteil, der aber auch der Heparreaktion anhaftet, wenn gut aufgeschmolzen worden war. Unsere Reaktion ist ausschließlich bei Sulfiden, nicht aber bei Sulfaten anwendbar, für diese bleibt nur die Heparprobe.

Unsere Reaktion beruht auf der zuerst von Raschig festgestellten Tatsache, daß Lösungen von Natriumazid (NaN_3) und Jod (Jod in Jodkali) auf einander ohne Einwirkung sind, daß aber, wenn man Natriumthiosulfat in die Mischung beider Lösungen — von Jod und Natriumazid — gibt, lebhafte Stickstoffentwicklung nach der Gleichung $2NaN_3 + J_2 = 2NaJ + 3N_2$ unter Aufbrausen eintritt. Nach Feigl erfolgt dabei koordinative Bindung des Jods an den Schwefel. Das Natriumthiosulfat wirkt also in diesem Falle induzierend auf die Reaktion. Zu einer derartigen Koordination des Jods an den Schwefel sind aber nicht nur lösliche Sulfide, so wie das Thiosulfat, sondern auch alle unlöslichen Sulfide befähigt, so daß diese Stickstoffentwicklung als eine für Sulfidschwefel spezifische Reaktion zu bezeichnen ist. Auf dieser Voraussetzung beruht unser Sulfidnachweis[2].

Um diese Reaktion zur Erkennung von Sulfidschwefel zu benützen, stellt man sich eine Lösung mit einem beiläufigen Gehalt von $^1/_5$n Jodlösung, gemischt mit der gleichen Menge einer $^1/_2$n Natriumazidlösung, her. Die meisten Sulfide, auch die unlöslichen, reagieren zwar schon mit einer bedeutend verdünnteren Lösung, wie wir bei der Ueberprüfung fast sämtlicher Sulfide feststellen konnten, da aber die Unterschiede in der Stärke bei den einzelnen Sulfiden verschieden sind, so empfiehlt sich die angegebene Konzentration zur raschen und sicheren Erkennung am besten. Arsenide, Animonide, Telluride und Selenide reagieren mit Jodazidlösung nicht. Wir haben alle diese den Sulfiden nahestehenden Körper

[1] F. Feigl, Ztschr. f. analyt. Chemie 73, 321, 1928.

[2] F. Feigl und H. Leitmeier; Tschermaks min.-petrogr Mitteilungen, 40, 20 (1929).

untersucht, ohne die geringste Andeutung einer Reaktion. Die Ausführung der Probe selbst kann in verschiedener Weise erfolgen. Das Pulver kann in ein Proberöhrchen gebracht und mit der Reagenslösung übergossen werden, das lebhafte Aufbrausen ist dabei sichtbar und hörbar. Je feiner das Pulver, um so deutlicher die Reaktion. Erwärmen begünstigt die Probe und soll stets dann angewendet werden, wenn die chemische Natur des zu untersuchenden Sulfides nicht bekannt, oder wenn nur geringe Mengen zur Untersuchung gelangen können. Es kann auch die heiße Lösung auf das zu untersuchende Stück selbst mit einer Pipette gebracht werden und die raschere oder langsamere Bläschenbildung beobachtet werden. Diese Art der Ausführung ist wegen der kleineren der Reaktion zur Verfügung stehenden Oberfläche etwas schwächer, genügt aber in den meisten Fällen, wie die Ausführungen meines Kollegen Nießner in einem bestimmten Fall zeigen werden. Namentlich wenn der zu untersuchende Körper auch nicht im geringsten beschädigt werden darf, wird diese Art der Reaktion in Anwendung kommen. Als besonders zweckmäßig hat sich die Untersuchung auf einer sogenannten Strichtafel herausgestellt. Auf einer Tafel von rauhem Porzellan wird ein Abstrich des zu untersuchenden Stoffes gemacht, der je nach seiner Härte kräftiger sein muß oder schwächer sein kann; auf diesen Abstrich bringt man dann einen Tropfen der heißen Reagenslösung mit einer Pipette. Es bilden sich rasch Bläschen, die sich häufig zu einer Schaumkrone an der Oberseite des Tropfens zusammenschließen. Die rote Farbe der Lösung geht durch Jodverbrauch ins Gelbliche über. Namentlich dann, wenn kleine Mengen zur Verfügung stehen, oder der Körper nicht durch Abschlagen eines Teilchens zur Pulverbereitung beschädigt werden soll, eignet sich diese Art der Ausführung, die als Universalmethode empfohlen werden kann. Unsere Reaktion wird, wie schon gesagt, von den einzelnen Sulfiden verschieden stark induziert, was meist mit der Natur der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Sulfides zusammenhängt. Am stärksten zeigte sich das Mangansulfid, dann das Zinksulfid, sehr kräftig die verschiedenen Silbersulfide, Bleisulfid, Nickelsulfid, Antimonsulfid, etwas schwächer, mit der Lösung der angegebenen Konzentration aber noch immer kräftig reagieren Quecksilbersulfid und Eisensulfid, etwas schwächer Arseneisensulfid und Kobaltsulfid, der schwächste von allen war das Molybdänsulfid. Auch dieses reagierte aber mit heißer Lösung auf der Strichtafel vollkommen deutlich. Die Kupfersulfide verhalten sich untereinander recht verschieden. Trotz der Verschiedenheit der einzelnen dieser Körper ist die Reaktion aber stets eindeutig und erwies in allen Fällen ihre Brauchbarkeit.

Sehr vorteilhaft läßt sich diese Reaktion auch an allerkleinsten Teilchen unter dem Mikroskop, sehr gut auch im Binokular durchführen, wobei zuerst das Präparat einzustellen und dann der Reagenstropfen zuzuführen ist, worauf recht rasch scharf eingestellt werden soll, weil in vielen Fällen die Reaktion sehr rasch verläuft. Es empfiehlt sich aus diesem Grunde, zuerst mit einer dreifach verdünnten Lösung zu arbeiten, bei der die Reaktion naturgemäß langsamer verläuft. Die Bläschen bleiben manchmal haften, manchmal entfernen sie sich mehr oder weniger rasch. Es ist gut, feinstes und gröberes Pulver gleichzeitig unter das Mikroskop zu bringen. In der Ausstellung können einige an Zinnober und Zinkblende ausgeführte Reaktionen im Bilde besichtigt werden.

Diese Reaktion ist typisch für eine allgemein brauchbare, die sowohl als gewöhnliche Laboratoriumsprüfung als auch als mikrochemische verwendet werden kann. Wegen ihrer großen Einfachheit eignet sie sich auch sehr für den Bergmann bei der Prüfung seiner Erze.

Phosphorsäure. Bisher gab es keine Möglichkeit, in mineralischen Stoffen Phosphorsäure rasch und sicher auch in kleinen Mengen nachzuweisen. Die blaugrüne Flammenfärbung ist sehr wenig empfindlich und wird durch viele andere meist vorhandene Elemente gestört. Eine andere Reaktion, die Bunsen vorgeschlagen hat, besteht darin, daß man die geglühte und zerdrückte Probe in eine sehr dünne, enge Glasröhre bringt und einen kleinen Streifen Magnesiumdraht hinzugibt, auch etwas metallisches Natrium kann hiezu verwendet werden. Das Ganze wird erhitzt und unter lebhafter Feuererscheinung entsteht Phosphormagnesium. Die geschmolzene Masse zerdrückt und mit Wasser befeuchtet, gibt den charakteristischen Geruch von Phosphorwasserstoff. Abgesehen davon, daß Geruchreaktionen wegen der sehr verschiedenen Empfindlichkeit der menschlichen Nasenschleimhäute immer etwas Mißliches haben, ist die Einwirkung des verglimmenden Magnesiumdrahtes viel zu kurz. Diese Reaktion ist daher vollkommen unbrauchbar und wird auch meines Wissens kaum mehr angewendet, wird nur in den Bestimmungsbüchern unter den vielen altehrwürdigen Methoden immer wieder mitgeschleppt. Eine von Feigl[3] gefundene Probe hat durch ihre einfache Anwendung dagegen einen ausgezeichneten Erfolg bei unseren[4] Untersuchungen gehabt. Sie beruht darauf, daß im Phosphorammoniummolybdat das komplex gebundene Molybdän (MoO_3) gegenüber normalen

[3] F. Feigl, Ztschr. f. analyt. Chemie 61, 454 (1922).

[4] H. Leitmeier und F. Feigl; Tschermaks min.-petrogr. Mitteilungen 39, 224 (1928).

Molybdaten eine bedeutend erhöhte Reaktionsfähigkeit besitzt. Normale Molybdate und Molybdänsäure reagieren mit der organischen Base Benzidin nicht, das komplex gebundene Molybdän im Ammoniumphosphormolybdat reagiert aber unter Bildung eines blau gefärbten Oxydationsproduktes des Benzidins sowie unter Bildung eines niederen Molybdänoxydes, das ebenfalls blau gefärbt ist — dem sogenannten Molybdänblau. Dadurch, daß zwei blaue Reaktionspunkte entstehen, ist diese Reaktion doppelt empfindlich.

Die Reaktion selbst wird in der Weise ausgeführt, daß die gepulverte Substanz, wozu sehr kleine Mengen genügen, auf ein quantitatives Filter gebracht wird und mit salpetersaurer Ammonmolybdatlösung durchfeuchtet und hierauf mit einigen Tropfen Benzidinlösung zusammengebracht wird. Schließlich gibt man entweder einige Tropfen Ammoniak hinzu, oder läßt die aus einer Flasche aufsteigenden Ammoniakdämpfe einwirken. Es tritt sofort in der Umgebung des Pulvers oder der Teilchen im Pulver, die Phosphorsäure enthielten, deutliche Blaufärbung ein, die um so dunkler ist, je mehr Phosphorsäure zugegen war. Man kann die Reaktion verstärken, indem man nach dem Durchfeuchten mit Molybdatlösung gelinde erwärmt. Phosphorsäure war auf diese Weise noch in einer Verdünnung 1 : 300.000 nachweisbar. Man kann auch hier, um das Material zu schonen, auf der zu untersuchenden Probe selbst arbeiten, indem man die aufgetragene Molybdatlösung mit dem Filter absaugt und dann weiter verfährt. Sehr bewährt hat sich auch hier die Ausführung der Untersuchung auf der Strichtafel, da hiezu kleinste Mengen der Probe genügen. Die Arsenate ergeben die Reaktion nicht, da die Bildung der entsprechenden Arsenmolybdänsäure viel zu langsam verläuft.

Gestört kann diese Reaktion nur durch die Anwesenheit von MnO_2 werden, da dieses ebenfalls das Benzidin bläut. Aber die Anwesenheit von MnO_2 kann leicht festgestellt werden, da bei Betupfung des betreffenden Körpers mit Benzidinazetatlösung sofort Blaufärbung entsteht.

Zur Ausführung der Untersuchung bedient man sich am besten folgender Lösungen: 15 g käufliches chemisch reines Ammonmolybdat löst man in 100 Teilen Wasser auf und gießt diese Lösung in 100 ccm Salpetersäure von der Dichte 1,2. Die anfänglich ausfallende Molybdänsäure löst sich beim Umschwenken leicht wieder auf. Die Benzidinlösung erhält man durch Auflösung von beiläufig 5 g chemisch reinem Benzidinchlorhydrat in 100 Teilen Wasser unter Zusatz von einigen Kubikzentimetern Essigsäure unter Erwärmen und nachträglichem Klarfiltrieren der Lösung. Doch kann man auch mit anderen, von diesen An-

gaben nicht allzusehr abweichenden beliebigen Konzentrationen von Benzidin arbeiten.

Wir haben auf diese Weise alle möglichen Phosphate untersucht. Auch bei der Prüfung von Schlacken kann diese Methode angewendet werden.

Wir haben auch die ganz kleinen in Gesteinen vorhandenen Phosphorsäuremengen, die auf die Anwesenheit des Kalziumphosphates Apatit zurückzuführen sind, nachgewiesen, die meist weit unter 1% liegen. Auch im Dünnschliff[5] kann man durch Abklatsch auf ein mit der Molybdatlösung getränktes Filter die Lage der kleinen Apatitkriställchen sichtbar machen. Das Filter wird nach dem Abklatsch ein wenig erwärmt. In der Ausstellung befindet sich ein Farbenbild dieser Reaktion an einem Granit. Daß auch in rezenten und fossilen Knochen die Phosphorsäure erfaßt werden kann, sei nur nebenbei erwähnt. Auch diese Reaktion hat als eine spezifische ihre Brauchbarkeit in jeder Weise gezeigt.

Kieselsäure. Ebenso wie für die Phosphorsäure fehlt dem Chemiker und Mineralogen bis jetzt ein rascher spezifischer Nachweis für Kieselsäure, dieser im Mineralreich verbreitetsten Säure. Weder ein allgemeiner Nachweis größerer Mengen noch kleinster Gehalte hat sich in der Praxis bewährt. Für den raschen Nachweis war man lediglich auf die sogenannte Kieselskelettprobe angewiesen, die darin besteht, daß Silikate in der Phosphorsalzperle nicht aufgelöst, sondern nur zersetzt werden, und die unlösliche Kieselsäure als eine skelettartige Trübung zurückbleibt. Ich halte diesen Nachweis für vollkommen unbrauchbar, denn die SiO_2 zahlreicher Silikate ist in Phosphorsalz teilweise, manchmal sogar sehr stark löslich. Dazu kommt noch, daß auch andere Körper nichtsilikatischer Natur in der Phosphorsalzschmelze nicht allzu leicht löslich sind und daß ein ungelöst bleibender Teil dann sehr leicht ein Kieselskelett vortäuscht.

Einen sicheren und höchst einfachen Nachweis dieser Säure haben Feigl und Krumholz[6] gegeben, welchen Nachweis Feigl und ich[7] an zahlreichen Silikaten ausprobiert haben. Wie die eben geschilderte Phosphorsäureprobe, beruht auch diese darauf, daß das in der Silikomolybdänsäure komplex gebundene Mo mit der Base Benzidin unter

[5] H. Leitmeier, diese Ztschr. 1928.

[6] F. Feigl und P. Krumholz, Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 62, 1138 (1929).

[7] H. Leitmeier und F. Feigl, Tschermaks min.-petrogr. Mitteilungen 40, 1 (1929).

Bildung blau gefärbter Oxyde des Molybdäns und eines blauen Oxydationsproduktes des Benzidins reagiert. Außer der Phosphormolybdänsäure reagieren mit Benzidin auch die Arsenmolybdänsäure und die Silikomolybdänsäure und deren Salze. Die Bildung der Arsenmolybdänsäure verläuft aber derartig langsam, daß die Anwesenheit von Arsensäure die Phosphorsäureprobe nicht stört. Die Bildung der Silikomolybdänsäure verläuft schnell, hat aber das Vorliegen löslicher Kieselsäure zur Voraussetzung. Da aber in Gesteinen und Mineralien lösliche Kieselsäure nicht vorhanden ist, so hindert auch diese Reaktion in keiner Weise die Phosphorsäureprobe. Es kann aber die leichte Ueberführbarkeit unlöslicher Kieselsäure in lösliche, die mit Molybdat und Benzidin reagiert, zum Kieselsäurenachweis benützt werden. Dieser Nachweis ist außerordentlich empfindlich, es lassen sich noch 0,4 mg SiO_2 in 1 ccm Wasser nachweisen, also eine Empfindlichkeit von 1 : 2,500.000; bei vermehrter Probelösung läßt sich diese Empfindlichkeit entsprechend steigern, so daß eine solche von 1 : 8,000.000 erreicht wurde. Wegen dieser überaus großen Empfindlichkeit kann nur mit Glas gearbeitet werden, das selbst keine Reaktion gibt, wie etwa das Jeaner Geräteglas. In der Ausstellung sind Glassorten ausgelegt, die deutliche Reaktion ergaben. Die Methode kann daher in ausgezeichneter Weise zur Untersuchung der Angreifbarkeit von Glassorten dienen.

Um nun Silikate mineralischer Natur nach dieser Methode zu untersuchen, schmilzt man zuerst im Platindraht oder am Magnesiastäbchen mit Soda auf. Sollte nur sehr wenig SiO_2 erwartet werden, so kann man mehrere solcher Schmelzen ausführen, um mehr lösliche SiO_2 zu erzeugen, oder man schmilzt im Tiegel. Die Schmelze wird im Proberöhrchen mit verdünnter Salpetersäure aufgelöst, mit der Ammonmolybdatlösung versetzt, kurz bis zum Sieden erhitzt, dann auf Zimmertemperatur abgekühlt, Benzidinlösung zugesetzt, worauf man zum Abstumpfen der Säure etwa das gleiche Volumen kaltgesättigter Natriumazetatlösung hinzugibt. Die Blaufärbung erscheint sofort. Bei sehr kleinen Mengen von SiO_2 tritt die Farbe undeutlich auf, man schüttelt dann mit etwas Amylalkohol kräftig aus und erhält an der Trennungsstelle Alkohol — Lösung ein blau gefärbtes Häutchen, das den positiven Ausfall der Reaktion sehr deutlich sichtbar macht. Auf diese Weise gelang es, auch geringste Mengen von SiO_2 — etwa die in feiner Kreide enthaltenen — sehr deutlich sichtbar zu machen.

Man kann auch SiO_2 neben P_2O_5 feststellen. Hiezu ist lediglich eine Filtration der löslichen Silikomolybdänsäure vom unlöslichen $(NH_4)_3PO_4 . 12\,MoO_3 . aq$ erforderlich. Geringe Mengen etwa durch das

Filter gehenden Phosphormolybdats können durch Zusatz von Oxalsäure zerlegt werden, wobei die Silikomolybdänsäure unverändert bleibt. 1 ccm der zu prüfenden Lösung wird mit einem Ueberschuß von Ammonmolybdat versetzt, bis zum beginnenden Sieden erhitzt und vom unlöslichen Ammonphosphormolybdat abfiltriert. Nach Ueberprüfung der Vollständigkeit der Ausfällung werden einige Tropfen gesättigter Oxalsäurelösung hinzugefügt und, wie früher beschrieben, weiter behandelt. Auf diese Weise können noch 0,002 mg SiO_2 neben 0,5 mg P_2O_5 nachgewiesen werden.

Flußsäure. Die bisher verwendeten einfachen Nachweise von Fluor in Mineralien, Gesteinen und verwandten Werkstoffen haben manchen Nachteil. Die einfache Methode, nach der man die Substanz in einem beiderseits offenen Glasrohre mit Kaliumbisulfat aufschmilzt und den stechenden Geruch der entweichenden Flußsäure wahrnimmt, ist durch die Angreifbarkeit der Hornhaut der Augen nicht ganz unbedenklich und dabei ist sie wenig empfindlich. Weit empfindlicher arbeitet man, indem man in einem auf der einen Seite zugeschmolzenen Glasröhrchen aus schwer schmelzbarem Glas die Probe mit vorgeschmolzenem Phosporsalz zusammenschmilzt und in das offene Ende des Röhrchens ein Streifchen von angefeuchtetem Fernambukpapier bringt, das sich bei kräftigem Erhitzen der Probe durch die Einwirkung der HF-Dämpfe gelb anfärbt. Diese Probe gibt gute Resultate nur bei sehr sorgfältigem und langanhaltendem Schmelzen, was in einem kleinen Glasröhrchen nicht so einfach ist; dann ist auch der Farbumschlag namentlich bei geringer Fluormenge recht undeutlich, da dieses Papier selbst eine rötlichgraue Farbe mit einem deutlichen Stich ins Gelbliche besitzt. Bei sehr kleinen Fluorgehalten versagt auch diese, überhaupt wenig bekannte, Untersuchungsweise.

Wir[8] haben nun zwei Methoden auf ihre Brauchbarkeit zum Fluornachweis in Gesteinen und Mineralien an zahlreichen Belegstücken überprüft.

Die erste, die Alizarinmethode[9], beruht auf der zuerst von de Boer[10] angegebenen Tatsache, daß eine lösliche, rotviolette, säurebeständige Verbindung von zirkon- und alizarinsulfosaurem Natrium

[8] F. Feigl und H. Leitmeier, Tschermaks min.-petrogr. Mitteilungen 40, 6 (1929).

[9] F. Feigl, Ztschr. f. Mikrochemie (Neue Folge) I, 12 (1929). — F. Feigl und P. Krumholz, Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 62, 1138 (1929).

[10] H. de Boer, Ztschr. f. anorgan. Chemie 152, 213 (1926).

durch Fluoride unter Bildung der komplexen Zirkonfluorwasserstoffsäure zersetzt wird. Die in Freiheit gesetzte Alizarinsulfosäure besitzt eine gelbe Farbe. Man bekommt bei positiver Reaktion also einen Farb-Umschlag von Violett in Gelb. Auch unlösliche Metallfluoride setzen sich mit salzsauren Lösungen von Zirkonalizarinat auf diese Weise um. Die haltbare Reagenslösung besteht in einer Mischung einer Lösung von 0,05 g Zirkonitrat in 50 g Wasser, der man 10 ccm konzentrierter HCl hinzufügt, und einer Lösung von 0,05 g alizarinsulfosaurem Natrium in 50 g Wasser. Der Farbumschlag an der gepulverten Substanz wird am besten in einem Uhrschälchen auf weißer Unterlage ausgeführt. Phosphorsäure reagiert ebenfalls auf diese Weise, doch ist der Umsatz ungleich langsamer. Wenn man ein Vergleichspräparat, etwa gefälltes Kalziumphosphat, als Vergleichskörper heranzieht, kann man bei der Ausführung der Reaktion nicht fehlgehen. Aluminiumfluoride müssen vorher, am besten am Platindrahte, aufgeschmolzen werden, da Aluminiumsalze die gleiche Wirkung auf Fluoride besitzen wie Zirkonnitrat, also ihrerseits komplexe Fluoride von sehr großer Bestandfähigkeit bilden. Ebenso muß man bei in HCl vollkommen unlöslichen Silikaten vorher mit Soda aufschmelzen.

Sehr kleine Fluormengen, und gerade auf die kommt es bei Materialien oft an, kann man nach dieser Methode, die den Vorzug größter Einfachheit hat, nicht mehr erfassen. Diesen Bedingungen aber entspricht die zweite Methode, die Silikofluormethode, die wieder auf der bekannten Bildung der blauen Reaktionsprodukte von komplex gebundenem Molybdän mit Benzidin beruht. Bei der Einwirkung von Fluoriden auf Kieselmasse, zum Beispiel Quarzpulver bei Anwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure, entsteht Kieselflußsäure, die im Wasser unter Bildung von Kieselfluorwasserstoff aufgefangen werden kann. Darauf beruht dieser Fluornachweis.

Bei der Ausführung bedient man sich einer einfachen Apparatur, die im Ausstellungsraum aufgestellt ist. In einen Porzellan- oder Platintiegel kommt die Probe, gemischt mit der zwei- bis vierfachen Menge Quarzpulver oder einfachem Seesand. Dieser Tiegel wird in einen etwas weiteren Porzellantiegel gestellt, der aber niedriger ist, so daß der innere Reagenztiegel den äußeren etwas überragt. Dann wird die Mischung mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure übergossen, durchgemischt und der Innentiegel mit einem Uhrglas aus Jenaer Geräteglas bedeckt, auf dessen Unterseite man einen Wassertropfen gebracht hat, der so klein sein muß, daß er nicht in die Probe hineinfallen kann, aber doch so groß, daß er bei sehr gelinder Erwärmung nicht zur Gänze eindunstet. Dann

wird schwach erhitzt, so daß ein Hinaufspritzen, das sich wohl nicht ganz vermeiden läßt, möglichst eingeschränkt wird. Die Erhitzung braucht nur zwei bis drei Minuten zu dauern. Nach dem Erkalten spült man den Tropfen, der die Kieselfluorwasserstoffsäure enthält, in ein Proberöhrchen, setzt einige Tropfen der Molybdatlösung hinzu, erwärmt zum Sieden, kühlt auf Zimmertemperatur ab, gibt Benzidinlösung hinzu und stumpft die Säure mit dem gleichen Volumen einer kalt gesättigten Natriumazetatlösung ab. War Fluor zugegen, so tritt sofort Blaufärbung ein. Undeutliche Farbe bei sehr kleinen Mengen kann wiederum durch Ausschütteln mit Amylalkohol sichtbar gemacht werden.

War im Ausgangsmaterial Phosphorsäure zugegen, so haben die Dämpfe kleine Teilchen mitgerissen, auch ist durch Aufspritzen stets etwas davon in den Tropfen gelangt. Die Wirkung dieser Phosphorsäure zerstört man, indem man vor der Benzidinlösung einige Tropfen kaltgesättigter Oxalsäurelösung hinzugibt. Dadurch wird die Bildung von Phosphormolybdat aufgehoben, während die Bildung der Silikomolybdänsäure erhalten bleibt, wie wir uns an der Ausführung der Probe mit fluorfreien Phosphaten überzeugen konnten.

Ist, wie bei den Silikaten, die Substanz in Schwefelsäure unlöslich, so wird wieder vorher am Draht mit Soda aufgeschmolzen, die Schmelze zerkleinert und ein paar Tropfen mehr Schwefelsäure zugesetzt und vor dem Erwärmen der Lösung des Karbonates ein paar Minuten mit bedecktem Uhrglas in der Kälte stehen gelassen. Kollege F e i g l hat für die Fluorbestimmung, wenn es sich um sehr kleine Mengen handelt, einen kleinen Apparat konstruiert, der in der Ausstellung zu sehen ist.

Die Reaktion ist außerordentlich empfindlich, die kleinste nachgewiesene Menge betrug 0,005 mg Fluor. Auch in Gesteinen, in denen Fluor bisher kaum nachweisbar war, da die Mengen ungemein gering sind, gelang der Nachweis bei einem beiläufigen Gehalt von 0,005 bis 0,0075%. Bei Silikatgesteinen, die reichlich Quarz enthalten, wie die granitischen Gesteine, wird natürlich ohne Beimengung von Quarz gearbeitet, der sich im Untersuchungsmaterial in hinlänglicher Menge befindet.

M a g n e s i u m n a c h w e i s. Magnesium ist eines der anerkannten Stiefkinder der qualitativen Analyse, denn wir haben auch nicht eine einzige Methode zum halbwegs raschen Nachweis. Wir Mineralogen und mit uns wohl auch die Materialprüfer sind auf den allgemeinen Gang angewiesen, so daß zuerst SiO_2, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, und CaO quantitativ abgeschieden werden muß. Die fleischrote Farbe, die durch Behandeln mit

Kobaltsalzlösung vor dem Lötrohr eintreten soll, ist so unempfindlich, daß sie so gut wie immer versagt.

Das schon in den Ausführungen Feigls hervorgehobene Nitroazoresorzin hat auch hier Abhilfe geschaffen, und wir konnten an der Hand eines sehr großen Materials die Zuverlässigkeit dieser Reaktion feststellen. Ein mineralogisch interessanter Zwischenfall wirkte besonders überzeugend. In einem Magnesiumsilikat, dem Minerale Strahlstein von Proßnitz in Böhmen, konnte bei wiederholter Probe kein Magnesium gefunden werden, obwohl Strahlstein zirka 20% MgO enthält. Die Untersuchung nach dem üblichen Analysengang durch phosphatische Fällung ergab tatsächlich das Fehlen des Magnesiums. Es handelte sich also um ein ganz anderes Mineral, das jedenfalls in dieser Erscheinungsform bisher unbekannt oder doch sehr selten ist.

Zum Schlusse sollen noch ein paar Worte über eine Reaktion gesagt werden, die als solche wohl nicht gut als mikrochemische bezeichnet werden kann, die aber für Zwecke der Materialprüfung von Bedeutung sein dürfte. Feigl[11] fand bei seinen Untersuchungen an Komplexsalzen, daß Diphenylcarbazid, ein Harnstoffderivat, mit den Elementen Hg, Zn, Cd und Mg gefärbte Komplexverbindungen bildet, die von Feigl und Lederer[12] zum Teil isoliert und in ihrer Zusammensetzung erkannt werden konnten.

Mit diesem Reagens kann man kleinste Magnesiamengen in Fällungen nachweisen, zum Beispiel feststellen, ob ein phosphatisch gefällter Niederschlag Mg enthält. Diese Reaktion verwendeten Feigl und ich[13] zur Unterscheidung von Magnesit, Dolomit und Kalkspat. Ein rascher, einfacher und sicherer Weg, diese drei sehr oft zusammen auftretenden Körper zu unterscheiden, hat bisher nicht existiert. Um diese Unterscheidung durchzuführen, bedient man sich einer Lösung, die man erhält, wenn man in einer Eprouvette 1 bis 2 g Diphenylcarbazid bis zur halben Höhe mit Alkohol übergießt, in der Wärme auflöst und dann zirka 3 ccm einer 25%igen Natron- oder Kalilaugenlösung hinzufügt, wobei durch Bildung des Alkalisalzes des Diphenylcarbazides eine rote Farbe entsteht. Nun kocht man die Probe einige Minuten mit dieser Lösung, Pulver zirka zwei Minuten, grobe Stücke etwas länger, gießt die Flüssigkeit ab und wäscht einige Male aus. Magnesite aller Art des Vorkommens

[11] F. Feigl, Mikrochemie II, 186 (1924).
[12] F. Feigl und R. Lederer, Monatsh. f. Chemie 45, 116 (1924).
[13] F. Feigl und H. Leitmeier, Zentralbl. f. Min. usw. 1928, 74.

werden auf diese Weise rotviolett gefärbt, Dolomit und Kalkspat nicht. Wird der Dolomit vorher, am besten mit dem Lötrohr oder auf dem Gebläse, kräftig angeglüht, so daß wenigstens teilweise thermische Dissoziation eintritt, so färbt sich durch das frei gewordene MgO nun auch der Dolomit. Auch die Lösung des Dolomites in HCl reagiert. Kalkspat bleibt natürlich auch angeglüht ungefärbt, ebenso ist in seiner Lösung keine Färbung zu bekommen. Man kann auf diese Weise auch das Nebeneinandervorkommen kleiner wechsellagernder Partien von Dolomit und Magnesit nachweisen, indem die Probe eben dann nur teilweise angefärbt erscheint. Unter dem Mikroskop ist diese Probe nicht anwendbar.

Durch die an dem Studium der Komplexsalze gewonnenen Erfahrungen ist es somit gelungen, Universalreaktionen auszuarbeiten, die nicht nur als allgemeine Reaktionen gelten können, sondern zum Spurennachweis dienen. Alle diese Reaktionen haben den großen Vorzug größter Einfachheit — und gerade das ist ein unbedingter Vorteil für den Praktiker, der — wenn er kann — rasch und einfach arbeiten will. Wir hoffen, daß die Reihe derartiger Nachweise noch weiter ausgebaut wird zu Nutz und Frommen des Chemikers, des Mineralogen und des Technikers.

☆

Exzellenz Exner ergeift abermals das Wort: „Dieser Tagung beiwohnen zu dürfen, war mir ein Erlebnis. Ich habe im Jahre 1854, es sind nun 75 Jahre her, Chemie studiert, und ich bin glücklich und es erhebt mich, daß ich diese Entwicklung der Chemie erleben durfte. Der französische Gelehrte Wurtz hat einmal im Vorworte zu seinem Werke gesagt: *‚La chimie, c'est une science française.'* Ich stehe nicht an, zu erklären, und wie ich glaube mit mehr Recht: die Mikrochemie ist eine österreichische Wissenschaft. Und so beglückwünsche ich alle jungen Gelehrten, die das Glück haben, auf diesem so eindrucksvollen Gebiet arbeiten zu dürfen."

Die richtige Erkennung von Schwefelseigerungen.

Von M. Nießner (Wien).

Wie Herr Dozent Feigl in seinem Vortrag sehr zutreffend bemerkt hat, ist die Identifizierung und Entwicklung von Gefügebildern, wie sie durch Aetzverfahren oder andere metallographische Methoden erhalten werden, eine ausgesprochen mikrochemische Aufgabe. Diesbezüg-

liche methodische Untersuchungen, von denen zweifellos interessante Folgerungen zu erwarten sind, liegen bisher noch nicht vor.

Ich möchte mir daher erlauben, Ihnen an einem Beispiel zu zeigen, in welcher Art eine mikrochemische Reaktion für die richtige Erkennung von Schwefelseigerungen neben Phosphorseigerungen angewendet werden kann. Es handelt sich demnach um die Lösung einer Frage, die für die Materialprüfung zweifellos von Bedeutung ist.

Bekanntlich verwendet die metallographische Praxis zum Nachweis von Seigerungen des Schwefels, Phosphors und Kohlenstoffes in Eisen und Stahl entweder Aetzverfahren oder Abdruckmethoden. Letztere Verfahren wurden vornehmlich von E. Heyn, O. Bauer und R. Baumann ausgebildet und bestehen im wesentlichen darin, daß auf das zu untersuchende Werkstück ein Gelatinpapier beziehungsweise Bromsilberpapier gebracht wird. Auf den Papieren ist eine saure Metallsalzlösung appliziert, beim Verfahren nach E. Heyn und O. Bauer eine salzsaure Quecksilberchloridlösung bestimmter Konzentration, beim Verfahren nach R. Baumann wird gewöhnliches Bromsilberpapier mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die vorhandenen Seigerungen werden von der anwesenden Mineralsäure zersetzt; die gasförmigen Reaktionsprodukte (H_2S, PH_3) treten mit den anwesenden Metallsalzlösungen in chemische Reaktion und erzeugen auf dem zum Abdruck verwendeten Stoffe örtliche Abscheidungen von Metallsulfiden beziehungsweise -phosphiden, die auf Grund verschiedener Farben einen Schluß auf die örtliche Lage der Schwefel- beziehungsweise Phosphorseigerung gestatten sollen. Beim Abdruckverfahren nach E. Heyn und O. Bauer besteht die Annahme, daß an jenen Stellen, wo Schwefel geseigert vorliegt, am Abdruck dunkelbraune bis schwarze Flecke entstehen, die normale Farbe von Quecksilbersulfid, während an den Stellen, wo Phosphor geseigert vorliegt, es zur Bildung von Quecksilberphosphid kommt, das gelb gefärbt ist. Somit wäre eine leichte Unterscheidungsmöglichkeit für die Elemente Schwefel und Phosphor gegeben.

Wie von mir angestellte Versuche ergeben haben*, liegen aber sowohl in den schwarzen als gelben Abdruckstellen Sulfidabdrucke vor, da in allen Fällen mittels des mikrochemischen Sulfidnachweises nach F. Feigl (Jod-Azid-Reaktion) eindeutig Sulfid nachweisbar war. Es dürfte sich bei den gelben Flecken nicht, wie bisher angenommen wurde, um die Wirksamkeit von Phosphidseigerungen handeln, sondern um die Abscheidung von gelben Quecksilbersulfosalzen. — In der Ausstellung

* Vgl. hiezu Archiv für das Eisenhüttenwesen, III. Jhrg., Heft 2, August 1929.

ist Gelegenheit geboten, Photographien über diese Identifizierungsreaktion zu besichtigen, sowie Vorführungen der Reaktion am Objekt.

(Anmerkung der Redaktion: Ein ausführlicher Bericht über die mikrochemische Erkennung von Sulfidseigerungen mit zahlreichen Abbildungen erscheint in einem der nächsten Hefte der „Mikrochemie".)

Hofrat Pregl eröffnet nunmehr die

Diskussion.

Herr van Royen bemerkt zum Vortrag Nießner: So interessant und wichtig die Ausführungen des Herrn Vortragenden auch waren, so möchte ich doch davor warnen, seine Feststellungen an künstlich hergestellten kleinen Schmelzen im Gewicht von 25 bis 50 g auf die Beurteilung betriebsmäßig hergestellter Stahlblöcke zu übertragen, die normalerweise ein Gewicht von 4 bis 6 Tonnen haben, oder gar auf Schmiedeblöcke, die bis zum Gewicht von 100 Tonnen und darüber vergossen werden. In derartigen Blöcken hat man mit Seigerungen vom Fuß zum Kopf und vom Umfang bis zum Kern zu rechnen. Außerdem findet man hier erhebliche örtliche Phosphoranreicherungen an den Korngrenzen, an denen P-Konzentrationen bis zu 1,7% auftreten können. Als Beweis dafür, daß ein Stahl mit 0,6% P, das ist also mit einem P-Gehalt, der 20mal so hoch ist wie in normalem Stahl, keine Gelbfärbung des Quecksilber-Gelatinepapiers hervorruft, führt uns der Herr Vortragende den Abdruck von dem Schliff einer schätzungsweise nur 25 g schweren Schmelze vor, der die Gelbfärbung nicht zeigte. Hiebei ist aber zu beachten, daß zufolge der raschen Abkühlung der kleinen Probe Seigerung nicht stattgefunden hat. Da der Phosphor bis zu 1,7% im Stahl löslich ist, sind Konzentrationserhöhungen an Phosphor nicht vorhanden. Der Phosphor liegt hier also in größerer Verdünnung vor als an den Seigerungsstellen betriebsmäßig hergestellten Stahles, die eben beim Sublimatabdruck Gelbfärbung hervorrufen.

In der Tat verhalten sich kleine Laboratoriumsschmelzen so ganz verschieden von dem im Großbetrieb erschmolzenen Stahl, daß ich mit solchen Laboratoriumsproben, obwohl sie 0,04% S und bis zu 0,62% P enthielten, eine Gelbfärbung überhaupt nicht erzielen konnte. Die Zusammensetzung der untersuchten Proben war:

C	Mn	P	S
%	%	%	%
5,20	0,02	0,15	0,04
4,90	0,01	0,48	0,04
5,84	0,03	0,62	0,04

Bezüglich der Natriumazidreaktion auf käuflichem Gelatinepapier möchte ich hervorheben, daß ich kein Gelatinepapier ausfindig machen konnte, das eine Natriumazidreaktion nicht zeigte. Versucht wurden Papiere von Bayer, Agfa, Kraft und Steudel und Ika A. G. In gleicher Weise reagierte Zeichenpapier, offenbar zufolge der Leimung dieses Fabrikates. Nur ein nicht ganz erstklassiges Schreibpapier fand ich, das die Sulfidreaktion nicht zeigte.

Zu der angeblich von dem Herrn Vortragenden festgestellten Tatsache, daß die Gelbfärbung in dem Sublimat-Gelatinepapierabdruck von dem bekannten weiß bis gelben Quecksilbersulfosalz herrühre, das sich an den Stellen geringer Schwefelkonzentration bei dem vorhandenen Quecksilberüberschuß bildet, wäre zu sagen, daß diese allgemeine Gelbfärbung des Papiers bei einem Abdruck von im Stahlwerk vergossenem Stahl immer mit zahlreichen schwarzen Pünktchen durchsetzt ist. Diese Pünktchen zeigen Sulfidausscheidungen im Stahl an. Wenn diese zufolge der Einwirkung der Säure des Sublimat-Gelatinepapiers Schwefelwasserstoff entwickeln, so liegt dieses Gas an der betreffenden Stelle gegenüber dem Quecksilber in höchster Konzentration vor. Da das Gelatinepapier auf dem Stahlschliff fest angedrückt ist, kann das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas seine Konzentration nicht anders herabsetzen als entweder durch die Reaktion mit $HgCl_2$ oder durch Diffusion in die Gelatineschicht. Offenbar ist diese Diffusionsgeschwindigkeit im Verhältnis zu der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Quecksilberverbindung zu klein, um eben die Entstehung des stets nachweisbaren intensiv schwarzen Quecksilbersulfids zu verhindern.

Besagte schwarze Pünktchen liegen stets so nahe zusammen, daß bei der Ausführung der Natriumazid-Sulfidreaktion stets mehrere davon durch den Tropfen des Reagens getroffen werden. Man kann daher aus der Stickstoffentwicklung nicht schließen, daß die Gelbfärbung deren Ursache ist.

Wenn Herr Dr. Nießner in seiner Veröffentlichung im Archiv für das Eisenhüttenwesen (Heft 2, August 1929) darauf hinweist, daß er nur ganz schwache Gelbfärbung des Sublimat-Gelatinepapiers erhielt, wenn er künstlich hergestellten Phosphorwasserstoff darauf einwirken ließ, so möchte ich demgegenüber angeben, daß die intensive Gelbfärbung leicht zu erhalten ist — und ich sie auch erhalten habe — wenn man in einen Glaszylinder von etwa 40 cm Höhe Streifen von feuchtem Sublimat-Gelatinepapier hineinhängt und mittels eines Glasrohres Phosphorwasserstoff am Boden des Zylinders einführt und so über den Papierstreifen streichen läßt. Die Konzentration des Phosphorwasserstoffes ist hier 100%ig, aber in dem feuchten, auf den Stahlschliff angepreßten Gelatinepapier ist sie auch sehr hoch.

Bei der Beurteilung der Stickstoff entwickelnden Sulfidreaktion mittels jodhaltiger Natriumazidlösung haben wir unbedingt im Auge zu behalten, daß das Sulfid sich nur als Katalysator betätigt und daß nicht bewiesen ist, daß bei der Einwirkung der Säure des Sublimat-Gelatinepapiers auf betriebsmäßig hergestellten Stahl nicht eine Substanz entsteht, die die gleichen Reaktionen ebenfalls auslösen kann. Ich möchte nochmals betonen, daß wir uns auf das Verhalten der kleinen Laboratoriumsschmelzen nicht stützen dürfen und daß der Herr Vortragende uns sowohl hier als auch in seiner Veröffentlichung im Archiv für das Eisenhüttenwesen die Zusammensetzung der Proben nicht angegeben hat. Wie wichtig zum Beispiel die normalerweise in jedem Stahl vorkommenden Gehalte an C, Mn, Si, As, Cu für die Beurteilung der Abdrücke sind, und wie besonders das Mn auf die Art der Schwefelabscheidung einen Einfluß hat, darauf möchte ich nur hingewiesen haben.

Die Schlußfolgerung des Herrn Vortragenden, daß die Gelbfärbung in dem Sublimat-Gelatineabdruck von Quecksilbersulfosalzen herrühre, verlangt

für ihre Begründung außer dem einwandfreien Nachweis des Quecksilbersulfosalzes den Nachweis, daß Quecksilberphosphid nicht vorhanden ist. Ich bin daher vorderhand nicht in der Lage, den Schlüssen des Herrn Vortragenden beizustimmen.

Herr Ammersmann spricht in ähnlichem Sinne.

Herr Dr. v. Graff bemerkt hiezu: Die Feststellung des Vorredners, daß Mangansulfideinschlüsse bei den Schwefeldrucken intensiver reagieren als die Eisensulfide, kann ich sowohl bezüglich der Abdrücke nach Heyn wie nach Baumann bestätigen. Auf Grund mehrjähriger Erfahrungen kann ich jedoch die Feststellung Nießners bestätigen, daß auch die lichten, gelb gefärbten Stellen beim Schwefeldruck nach Heyn größtenteils Sulfid- und nicht immer Phosphideinschlüssen entsprechen und daß bei solchen Schwefeldrucken sowohl nach Heyn wie nach Baumann die Intensität der Färbung in gewissen Grenzen willkürlich beeinflußt werden kann, je nach Konzentration der Säure als auch durch die Zeitdauer der Einwirkung. Es wird dadurch die richtige Beurteilung stark verwischt. Bei schwacher Konzentration oder nur kurzer Einwirkung wird der Anteil an lichten, gelb gefärbten Stellen am Abdruck auch dort, wo es sich nur um Sulfideinlagerungen handelt, viel größer sein und gibt so zu Trugschluß Anlaß.

Im übrigen glaube ich, daß durch diese Arbeit Nießners mit dem Feiglschen Azidreagens die in der Eisenhüttenliteratur oft gestreifte Frage, ob Sulfid- oder Phosphideinschlüsse durch das Abdruckverfahren entsprechend identifiziert werden, eine entschieden begrüßenswerte Klärung für den Materialprüfer gefunden hat.

Wie der Vortragende bereits erwähnte, sind die Voruntersuchungen zum Nachweis von Phosphideinschlüssen mit Hilfe mikrochemischer Arbeiten im Gange und werden diese hoffentlich die restlose Klärung der Frage bringen. Jedenfalls aber sei festgestellt, daß hiemit die Anwendung mikrochemischer Arbeitsweisen auch für das Prüfwesen von Eisen und Stahl praktisch verwendbar Anklang gefunden hat und uns dadurch neue Arbeitsrichtlinien bietet.

M. Nießner erwidert auf die Ausführungen des Herrn van Royen: Herr van Royen irrt, wenn er der Ansicht ist, daß die von mir verwendete Jodazidreaktion lediglich an synthetischen Laboratoriumsschmelzen durchgeführt wurde. Die in meiner Abhandlung im Archiv für Eisenhüttenwesen (Augustheft 1929) beschriebenen Versuche, Abb. 10 bis einschließlich 13, wurden an Proben, die aus der Praxis stammten und somit von großen Güssen herrührten, durchgeführt. Synthetische Schmelzen wurden lediglich zu dem Zwecke hergestellt, um bei völliger Abwesenheit von Schwefel beziehungsweise Phosphor den Verlauf der Azidreaktion zu kontrollieren. Durch die Herstellung solcher Proben, beziehungsweise Abdrücke von denselben, wurde ja gerade bewußt dem Wunsche des Herrn van Royen entsprochen, die Eindeutigkeit dieser Reaktion sicherzustellen; tatsächlich war auch ein Abdruck einer reinen Phosphorseigerung (der allerdings erst nach 10 Minuten erhältlich war) auf die Azidreaktion ohne Einfluß. Was nun die Ansicht des Herrn Vorredners betrifft, daß in den Laboratoriumsschmelzen der Phosphor nicht geseigert war, so möchte ich bemerken, daß die Phosphorseigerungen in den von mir verwendeten Proben effektiv vorhanden waren; die Seigerungen wurden eben durch entsprechende Beeinflussung der Abkühlungsgeschwindigkeit erhalten.

Derartige Schliffe mit Phosphorseigerungen haben eben in der für die Durchführung des Sublimatabdruckes vorgesehenen Zeit keine Abdrücke gezeigt.

Die Bildungsmöglichkeit von Quecksilbersulfosalzen bei dem Sublimatabdruckverfahren kann wohl nicht bestritten werden. Meines Erachtens nach spielt bei der Umsetzung des gebildeten Schwefelwasserstoffes die Diffusionsgeschwindigkeit desselben kaum eine Rolle, da sämtlich gebildeter Schwefelwasserstoff im status nascendi durch das vorhandene Quecksilberchlorid abgefangen wird, und zweifellos auch bei Abwesenheit von Säure gemäß der verschiedenen Löslichkeitsprodukte Mangansulfid beziehungsweise Eisensulfid sich direkt mit Quecksilberchlorid umsetzen kann. Bekanntlich ist schwarzes Quecksilbersulfid durch Digestion mit überschüssigem Quecksilbersalz mit Leichtigkeit in Quecksilbersulfosalz überzuführen. Bezüglich der Papiere trifft es wohl zu, daß zahlreiche Gelatinepapiere organische Sulfide enthalten können, die die Azidreaktion auslösen; aber selbst in Fällen, wo das Papier eine Eigenreaktion aufweist, ist diese mit dem positiven Ausfall der Azidreaktion bei Schwefelseigerungen nicht zu verwechseln. Wenn Herr van Royen die Brauchbarkeit meiner Methode bezweifelt, weil die von ihm verwendeten Papiere eine Eigenreaktion gaben, muß ich dem entgegenhalten, daß eine derartige Eigenreaktion von sulfidischen Verbindungen herrührt, die in den verwendeten Papieren vorhanden waren. Daß es übrigens Papiere gibt, die absolut negative Azidreaktion zeigen, geht aus den Abb. 2 und 3 meiner oben zitierten Abhandlung hervor, in welchen der vollkommen negative Ausfall der Azidreaktion auf reinem Gelatinepapier, sowie auf einem reinen Phosphorabdruck (von synthetischer Probe nach einer Abdruckzeit von 10 Minuten) zu ersehen ist.

Im übrigen hoffe ich in absehbarer Zeit nachweisen zu können, daß die Phosphorseigerungen beim Sublimatabdruckverfahren nicht zu erkennen sind.

Herr Dozent Dr. F. Feigl führt hiezu aus: Nach den Ausführungen des Herrn van Royen hat es den Anschein, als würde er es beklagen, daß bei der Jodazidreaktion der Schwefel nur die Rolle eines Katalysators spielt. Ich glaube, daß gerade darin der Vorteil der Reaktion begründet ist, da eine Katalysatorenwirkung in der Regel spezifischer Natur ist. Bei der Ausarbeitung der Jodazidreaktion ist durch zahlreiche Versuche festgestellt worden, daß sie durchaus Sulfid — spezifisch ist und sogar die den Sulfiden so ähnlichen Verbindungen, wie Selenide, Telluride, Arsenide und Antimonide, die Reaktion nicht aufweisen. Es besteht daher meines Erachtens nach keine Ursache, anzunehmen, daß die im Stahl vorhandenen Gehalte an C, Mn, As, Cu usw. auf den Ausfall der Reaktion von irgend einem Einfluß sein könnten.

☆

Hofrat Pregl dankt allen Vortragenden und sagt: „Zum Schluß möchte ich meiner Befriedigung darüber Ausdruck geben, daß der heutige Vormittag einen so glänzenden Verlauf genommen hat. Möge dies der Beginn einer engeren Gemeinschaft der Mikrochemie und der Materialprüfung werden, die, wie ich hoffe, für beide Teile die Quelle neuer Anregungen und neuer Fortschritte werden wird.

☆

Am Nachmittag wurden durch die Vortragenden F. Feigl, H. Leitmeier, M. Nießner, R. Strebinger in den Räumen der Ausstellung den zahlreich erschienenen Kongreßteilnehmern an Hand verschiedener Versuchsobjekte praktische Erläuterungen gegeben, worauf das mikrochemische Laboratorium des Institutes für analytische Chemie an der Technischen Hochschule (Vorstand Prof. Moser) besichtigt wurde. An der Hand eines reichhaltigen Analysenmaterials konnte der Leiter dieses mikrochemischen Laboratoriums, Privatdozent Dr. Strebinger, die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der Mikroanalyse veranschaulichen.

☆

Während der Tagung des Deutschen und Oesterreichischen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik war eine Ausstellung über Mikrochemie frei zugänglich. In derselben gelangten für mikrochemische Arbeiten erforderliche Apparate, Geräte und Literatur zur Ausstellung. Ausstellungsgegenstände und Abbildungen hatten folgende Institute beigestellt: Chemisches Institut der Technischen Hochschule, Graz (Prof. Emich), II. Chemisches, Mineralogisches und Pflanzenphysiologisches Institut der Universität Wien, Lehrkanzel für Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien, ferner das Chemische Laboratorium der Radiowerke Schrack (Wien).

Außerdem hatten die Glaswerke Schott & Gen. in Jena, sowie die Oesterreichischen Firmen Haack, Reichert, Starke & Kammerer, Nemetz, die an der Entwicklung der Mikrochemie tätigen Anteil genommen haben, Objekte ausgestellt.

Die bisher erschienenen Jahrgänge I—VI (1923—1928) der Zeitschrift „Mikrochemie" liegen vollständig vor (teilweise im Neudruck) und können zum Preise von je Rm. 21.— bezogen werden. Ausnahmsweise werden auch Einzelhefte abgegeben. Preise auf Anfrage.